ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

57. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 246 Textfiguren

(Abgeschlossen August—Oktober 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 22. August 1929.

Seite

Ernst Bengtsson und **Birger Grundström**, Über neue Zinkhydridbanden im Ultraviolett. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1929) . . . 1

Jean Becquerel und **W. J. de Haas**, Über das Gesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls und über das Gesetz der paramagnetischen Dispersionsrotation. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen im Juni 1929) . . 11

J. v. Neumann, Beweis des Ergodensatzes und des *H*-Theorems in der neuen Mechanik. (Eingegangen am 10. Mai 1929) 30

G. H. Dieke, Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1929) 71

G. J. Sizoo, Über das Magnetisierungsdiagramm von Nickeleinkristallen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1929) 106

Elis Persson, Über den Bau der Heuslerschen Legierungen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1929) 115

Nina Litvinoff und **W. Litvinoff**, Die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im kritischen Zustande. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1929) 134

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 2. September 1929.

R. Hilsch und **R. W. Pohl**, Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1929) 145

K. H. Voigt, Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1929) 154

Agnes Arsenjewa, Über den Einfluß des Röntgenlichtes auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidphosphore. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1929) 163

A. D. Goldhammer, Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1929) 173

Otto Oldenberg, Über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Juli 1929) 186

Johannes Werner, Über das photoelektrische Verhalten von Salzen. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1929) 192

Seite

H. Ludloff, Das Gleichgewicht mehratomiger Gase in der neuen Statistik. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1929) 227

John B. Taylor, Eine Methode zur direkten Messung der Intensitätsverteilung in Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität Nr. 14.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1929) 242

N. S. Akulov, Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1929) 249

J. Kudar, Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. (Eingegangen am 10. Juli 1929) 257

V. Fock, Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons. (Eingegangen am 5. Juli 1929) 261

S. Pokrowsky, Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Planckschen Konstante h und den ponderomotorischen Wirkungen zirkular polarisierter Strahlen. (Eingegangen am 2. Juli 1929) 278

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 7. September 1929.

S. Valentiner und **G. Becker,** Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1929) . . . 283

M. J. Druyvesteyn, Das Nachleuchten von Glimmlampen mit Neon, Argon und Neon mit einigen Prozent Argon. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1929) 292

G. H. Dieke, S. Imanishi und **T. Takamine,** Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. III. (Eingegangen am 10. Juli 1929) 305

E. Albrecht, Über das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zu der der unmodifizierten bei der Streuung von Röntgenstrahlen. (Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M. Direktor: Prof. Dr. F. Dessauer.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1929) 326

Witold Jazyna (Jacyno), Die innere spezifische Wärme der Körper. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1929) 341

B. C. Mukherjee und **B. B. Ray,** Kritische Bestimmungen des K-, L_{I}- und M_{I}-Niveaus für leichtere Elemente. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juni 1929) 345

Ig. Tamm und **M. Leontowitsch,** Bemerkungen zur Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. (Eingegangen am 28. Juni 1929) 354

W. H. Mc Crea, Emissionslinien als Begleiter von Absorptionslinien in Sternspektren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1929) 367

W. Alexandrow, Über Wellengeschwindigkeit und Flußgeschwindigkeit („Korpuskulargeschwindigkeit") einer Welle. (Eingegangen am 11. Juli 1929) . . 380

W. Prokofjew, Über die Wahrscheinlichkeiten der verbotenen s-, d-Übergänge der Alkalimetalle. (Eingegangen am 13. Juli 1929) 387

Seite

H. Teichmann und **A. Kneschke**, Beitrag zur systematischen Aufstellung der Analogien zwischen linearen Gleichungssystemen und Integralgleichungen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929) 394

Valentin Kirejew, Über die Methoden zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen. (Eingegangen am 12. Juli 1929) . . 403

Leopold Infeld, Kausalgesetz und Quantenmechanik. (Eingeg. am 16. Juli 1929) 411

Kulesh Chandra Kar, Die Theorie der intermittierenden Wirkung und die Serienspektren. (Eingegangen am 9. Juni 1929) 416

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 10. September 1929.

Reinhold Fürth, Über einen Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Unschärfe und Struktur der Elementarteilchen und eine hierauf begründete Berechnung der Massen von Proton und Elektron. (Eingegangen am 15. August 1929) 429

Cornel Lanczos, Die tensoranalytischen Beziehungen der Diracschen Gleichung. (Eingegangen am 17. Juli 1929) 447

Cornel Lanczos, Zur kovarianten Formulierung der Diracschen Gleichung. (Eingegangen am 3. August 1929) 474

Cornel Lanczos, Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie. (Eingegangen am 13. August 1929) 484

H. Mark und **R. Wierl**, Starkeffektintensitäten im Längseffekt. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1929) 494

W. Braunbek, Fließen und Nachwirkungserscheinungen bei zähen Stoffen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1929) 501

A. Wehnelt und **G. Schmerwitz**, Die Winkelabhängigkeit des Photoeffekts an Glasplatten für parallel der Einfallsebene polarisiertes Licht. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1929) . . . 533

L. S. Ornstein und **J. Rekveld**, Prüfung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes durch Intensitätsmessungen im Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1929) . . . 539

F. Bloch, Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. (Eingegangen am 21. Juni 1929) 545

M. A. Rewutzka, Die Abhängigkeit der Größe des Brennfleckes an der Antikathode der Röntgenröhre von der Stromstärke. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Juli 1929) 556

G. I. Pokrowski, Über die Synthese von Elementen. III. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929) 560

G. I. Pokrowski, Welcher Natur ist die Ruhemasse der Lichtquanten? Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1929) 566

D. B. Deodhar, Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum. (Eingegangen am 17. Juni 1929) 570

Seite

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 3. Oktober 1929.

E. Madelung, Die Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie in Vektorform. (Eingegangen am 25. Juli 1929) 573

W. Boas und **E. Schmid,** Über die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cadmiumkristallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1929) 575

L. A. Sommer, Über das nächtliche Leuchten der hohen Atmosphäre über Göttingen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1929) . . . 582

Gerhard Herzberg, Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1929) 601

P. ten Bruggencate, Die Bestimmung einer allgemeinen Absorption des Lichts im Weltraum. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1929) . . . 631

Werner Koch, Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1929) 638

Ernst Bengtsson und **Ragnar Rydberg,** Über neue Cadmiumhydridbanden im Ultraviolett. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1929) . . 648

M. Kiuti, Über den Starkeffekt II. Ordnung bei den Balmerschen Linien. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1929) 658

W. Linnik, Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einer sehr dünnen Kristallplatte. (Eingegangen am 19. Juni 1929) 667

Georg Schanz, Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten nach einer integrierenden Meßmethode. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1929) 669

W. Kapuściński und **A. Jabłoński,** Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden. (Eingegangen am 6. August 1929) 692

A. v. Hippel und **J. Franck,** Der elektrische Durchschlag und Townsends Theorie. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1929) 696

J. Kudar, Bemerkung zum quantenmechanischen Problem der Ionisierung beim Starkeffekt. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1929) 705

J. Kudar, Die wellenmechanische Bedingung für die Stabilität der Atomkerne. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. August 1929) 710

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 7. Oktober 1929.

A. Landé, Zur Quantenelektrik von G. Mie. (Eingegangen am 12. August 1929) 713

F. M. Penning, Über die Erhöhung der Zündspannung von Neon-Argon-Gemischen durch Bestrahlung. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1929) 723

Peter Pringsheim, Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung. Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 10. August 1929) 739

W. Merté, Beiträge zur Abbildung des Raumes durch enge Bündel. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929) 747

F. Löhle, Über die Messung des Zerstreuungskoeffizienten der bodennahen Luftschichten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929) 770

Seite

B. Trumpy, Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. IV. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1929) 787

Ernst Lindberg, Die *M*-Serie der seltenen Erden. (Eingegang. am 3. August 1929) 797

Léon Schames, Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient der Gase und die absolute Temperatur des Eispunktes. (Eingegangen am 30. Juli 1929) 804

Léon Schames, Wo tritt der größte Joule-Thomsoneffekt auf? Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1929) 808

H. Bethe, Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929) 815

Hermann Löwenthal, Zur Kenntnis des Zeemaneffekts und der Hyperfeinstruktur im Antimonbogenspektrum. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Juli 1929) 822

L. Rosenfeld, Zur Theorie des Faradayeffekts. (Eingegangen am 27. Juli 1929) 835

N. T. Fedorow und **V. J. Fedorowa,** Untersuchungen auf dem Gebiete des Farbensehens. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1929) . . 855

A. S. Rao und **A. L. Narayan,** Über das As III-Spektrum. (Eingegangen am 29. Juli 1929) 865

Berichtigung zu den Arbeiten „Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen" von G. v. Hevesy und W. Seith und „Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide" von W. Seith 869

Autorenregister 870

Über neue Zinkhydridbanden im Ultraviolett.

Von **Ernst Bengtsson** und **Birger Grundström** in Stockholm.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Neue Zinkhydridbanden wurden zwischen λ 2500 Å.-E. und λ 2000 Å.-E. gefunden und fünf Banden näher auf ihre Struktur untersucht. Mit ihren einfachen P- und R-Zweigen repräsentieren sie einen $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung eines ionisierten Zn^+H-Dipols. Die Kombinationsbeziehungen wurden geprüft und ein Kantenschema des Systems gegeben. Aus diesem wurde die Dissoziationsenergie beider Elektronenzustände berechnet. Auch die Intensitätsverteilung unter den Banden wurde diskutiert, und einige Schlüsse auf den Träger der Banden wurden zu ziehen versucht.

§ 1. Die quantenmechanische Deutung der Bandenspektren hat während der letzten Jahre große Fortschritte gemacht. Um eine vollständige Behandlung eines Molekülspektrums zu erhalten, muß man ein großes empirisches Material haben, und hierbei kommen wohl zurzeit in erster Reihe nur die Spektren von zweiatomigen Molekülen in Betracht. Wegen ihrer großen Linienaufspaltung eignen sich die Hydridbanden in dieser Hinsicht sehr gut, was sich auch aus dem großen Interesse ergibt, das ihnen von der theoretischen und experimentellen Forschung entgegengebracht worden ist. Von den Hydriden sind die der zweiten Gruppe des periodischen Systems am besten untersucht. Eine Zusammenstellung dieser Hydriden nebst einem Schema der Elektronenniveaus ist von E. Hulthén* gegeben. Nach diesem Schema (Fig. 1) findet man, daß alle Hydride ein gemeinsames Grundniveau $^2\Sigma$ haben, und daß es außer den bereits bekannten Banden mit einem Elektronensprung $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ auch schwächere Bandensysteme gibt, die einen Elektronensprung $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$ repräsentieren. In den Bandenspektren des MgH und BeH sind jedoch diese Systeme vorläufig nicht gefunden. MgH hat dagegen bei λ 2430 ein neues System, das nach der Untersuchung von R. W. B. Pearse** einem $3\,^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang zugeschrieben werden soll, wo der Endzustand $^2\Sigma$ das gemeinsame Grundniveau ist.

Auch die Spektren der ionisierten Metallhydride sind beobachtet worden. So haben z. B. M. Fukuda und E. Hulthén*** in dem Spektrum des MgH Banden mit mehreren $^1\Sigma$-Zuständen gefunden, die paarweise

* E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **21**, Nr. 5, 1929.
** R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc (A) **122**, 442, 1929.
*** E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. l. c.

kombinieren. Ähnliche Banden hat W. W. Watson*, sowie einer von uns** in dem ultravioletten Spektrum des BeH analysiert, die einen Elektronensprung $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ repräsentieren.

Ob die von H. Jezewski*** gefundenen HgH-Banden zwischen λ 2500 und λ 2200 dem neutralen oder ionisierten Hydrid angehören, kann Jezewski aus seinen Messungen nicht entscheiden.

Diese Arbeiten sind im hiesigen Institut fortgesetzt worden, und als erstes Resultat liegt die gegenwärtige Untersuchung über das Bandenspektrum des ionisierten Zinkhydrids vor.

Das Bandenspektrum des ZnH ist genauer von E. Hulthén**** analysiert worden. So gibt er in einer Arbeit, wo zum erstenmal die

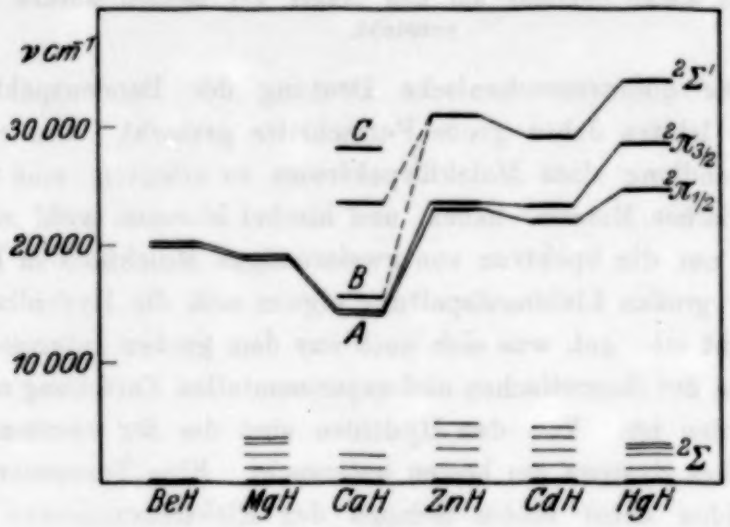


Fig. 1.

Aufmerksamkeit auf übereinstimmende Kombinationsbeziehungen gerichtet wird, eine Analyse der dem Elektronensprung $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$ angehörenden Bande λ 4326, und in seiner Dissertation 1923 werden die Banden dieser Gruppe ausführlicher behandelt. Eine theoretische Untersuchung dieser Bandenklasse finden wir in der wohlbekannten Abhandlung von A. Kratzer†. Betreffs der von uns benutzten Termbezeichnung verweisen wir auf die Arbeiten von R. S. Mulliken. Obenerwähntes neues Bandensystem $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$ ist auch von E. Hulthén†† bei λ 3200 gefunden worden.

---

* W. W. Watson, Phys. Rev. **32**, 600, 1928.
** E. Bengtsson, Nature 6. April 1929.
*** H. Jezewski, Journ. d. phys. et le Radium, September 1928.
**** E. Hulthén, C. R. **173**, 524, 1921.
† A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.
†† E. Hulthén, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. l. c.

Hieran anschließend haben wir jetzt Untersuchungen über ZnH aufgenommen und haben noch ein Bandensystem im Ultraviolett gefunden. Betreffs der Erregungsbedingungen dieses Systems verweisen wir auf eine folgende analoge Untersuchung über das Spektrum des CdH.

§ 2. Das neue Bandensystem erstreckt sich von λ 2500 bis etwa λ 2000 Å.-E. Es sind mehrere Banden gemessen und die verwendete Optik (Hilger, C und E 31) erlaubt uns, dabei fünf Banden genauer auf ihre Struktur zu untersuchen. Das Resultat unserer Serienanalyse ist in den Tabellen 1 bis 5 angegeben. Aus diesen Tabellen findet man,

Tabelle 1. ZnH λ 2092.

j	R		P		j	R		P	
	I	ν_{vac}	I	ν_{vac}		I	ν_{vac}	I	ν_{vac}
0	—	—	—	—	13	1	47 620,1	2	47 325,6
1	—	—	—	—	14	$1^1/_2$	585,1	2	268,9
2	—	—	—	—	15	$1^1/_2$	545,0	2	210,3
3	ü	47 793,5	—	—	16	ü	502,5	2	147,4
4	ü	793,5	—	—	17	2	457,0	2	082,6
5	0	788,1	—	—	18	$1^1/_2$	407,8	2	014,0
6	0	778,4	1	47 632,6	19	$1^1/_2$	355,3	2	46 943,7
7	$^1/_2$	765,9	1	599,5	20	$1^1/_2$	300,8	—	—
8	1	749,9	1	560,9	21	$1^1/_2$	243,2	—	—
9	1	730,9	$1^1/_2$	520,0	22	1	180,9	—	—
10	$^1/_2$	708,5	2	475,1	23	1	115,4	—	—
11	$^1/_2$	682,8	2	428,5	24	1	048,1	—	—
12	$^1/_2$	652,1	2	378,4	25	$^1/_2$	46 976,8	—	—

Bemerkung: ü = überlagerte Linien, u = unscharfe Linien;
Genauigkeit der Linien $\pm$ 1,0 cm^{-1}.

Tabelle 2. ZnH λ 2152.

j	R		P		j	R		P	
	I	ν_{vac}	I	ν_{vac}		I	ν_{vac}	I	ν_{vac}
0	00	46 441,3	—	—	16	2	46 198,1	2	45 834,3
1	ü	451,5	00	46 417,2	17	2	155,8	2	772,3
2	2 ü	456,5	00	398,3	18	2	110,8	2	707,1
3	2 ü	456,5	0	378,5	19	2	062,9	3 ü	640,0
4	2 ü	456,5	0	354,6	20	2	011,9	3 ü	569,7
5	ü	451,5	$^1/_2$	327,7	21	$1^1/_2$	45 957,1	3 ü	496,5
6	1	446,3	1	297,5	22	1	900,2	3 ü	420,8
7	1	434,8	2	264,5	23	1	839,9	2 ü	343,7
8	2	421,2	2	228,7	24	1	775,7	2	263,2
9	2	404,3	2	190,0	25	1	709,2	2	180,2
10	2	384,4	2	147,8	26	ü	640,0	2	094,1
11	2	360,9	2	102,4	27	ü	569,7	2	006,5
12	2	334,7	2	054,3	28	ü	496,5	2	44 915,9
13	2	305,1	2	004,4	29	ü	420,8	1	822,5
14	2	272,0	2	45 949,9	30	ü	343,7	1	727,8
15	2	236,8	2	894,0					

Tabelle 3. ZnH λ 2240.

j	R		P		j	R		P	
	I	ν_{vac}	I	ν_{vac}		I	ν_{vac}	I	ν_{vac}
0	00	44 605,6	—	—	11	3	44 554,3	3	44 296,3
1	0	613,9	0	44 580,1	12	3	533,4	3	254,6
2	3 u	620,4	1	563,3	13	3	510,4	3	210,6
3	3 ü	623,8	2	543,9	14	3	484,7	3	162,2
4	3 ü	623,8	2	522,7	15	3	456,1	2	113,5
5	3 ü	623,8	2	498,2	16	3	424,6	ü	060,9
6	1 u	618,3	3	470,9	17	3	390,2	2	007,0
7	3	610,8	3	440,9	18	3	353,3	2	43 949,8
8	3	601,0	3	408,8	19	3	314,0	—	—
9	3	588,5	3	373,8	20	3	271,9	—	—
10	3	572,8	3	337,0	21	2	228,0	—	—

Tabelle 4. ZnH λ 2332.

j	R		P		j	R		P	
	I	ν_{vac}	I	ν_{vac}		I	ν_{vac}	I	ν_{vac}
0	ü	42 839,0	—	—	13	2	42 793,2	$1^1/_2$	42 491,3
1	ü	849,6	00	42 817,9	14	2	773,9	2 ü	452,2
2	ü	863,5	0	804,8	15	2	751,5	$1^1/_2$	407,7
3	2 ü	869,1	1	787,3	16	2	727,9	2	363,6
4	2 ü	869,1	1	767,1	17	2	701,0	ü	316,1
5	2 ü	869,1	1	744,4	18	2	673,2	1	269,1
6	2 ü	869,1	1	720,4	19	2	642,4	ü	221,0
7	2 ü	863,5	2	694,5	20	2	609,7	0	167,3
8	$1^1/_2$	857,3	2	665,5	21	1	574,4	$1^1/_2$	114,1
9	3 ü	849,6	2	634,9	22	0	537,8	u	057,0
10	2 ü	839,0	2	602,6	23	0 u	499,1	ü	002,1
11	2	826,1	2	567,7	24	00	458,6	—	—
12	2	810,5	2	530,1					

Tabelle 5. ZnH λ 2351.

j	R		P		j	R		P	
	I	ν_{vac}	I	ν_{vac}		I	ν_{vac}	I	ν_{vac}
0	—	—	—	—	12	2	42 483,1	2	42 209,3
1	—	—	—	—	13	2	468,8	2	173,6
2	—	—	0	42 463,1	14	2 ü	452,2	2 u	138,2
3	—	—	1	445,5	15	2	434,0	2	099,2
4	—	—	1	426,0	16	2	414,6	ü	057,0
5	2 ü	42 527,2	1 u	405,1	17	2	392,8	ü	015,1
6	2 ü	527,2	2	382,5	18	2	369,2	1	41 973,8
7	2 ü	527,2	2	358,1	19	2	342,7	1	928,3
8	$^1/_2$	521,4	2	332,0	20	2 ü	316,1	ü	881,4
9	2	514,1	2	303,7	21	1	285,7	—	—
10	2	505,6	2	274,3	22	1	255,3	—	—
11	$1^1/_2$	495,0	ü	242,5					

daß die Banden nur einfache P- und R-Zweige haben, wobei die P-Zweige immer etwas intensiver sind.

Die Kombinationsbeziehungen $R(j) - P(j)$ und $R(j-1) - P(j+1)$ erlauben uns dann in den Tabellen 6 bis 7 die Termdifferenzen $\Delta F'$ und $\Delta F''$ des Anfangs- bzw. des Endzustandes zu isolieren. Gleicher Verlauf dieser Differenzen entspricht gleichem Anfangs- bzw. Endzustand des emittierenden Moleküls.

Die so erhaltenen Termdifferenzen können wir jetzt auf den theoretischen Ausdruck der Molekülrotation

$$F(j) = A + Bj(j+1) - Dj^4$$

beziehen, wo j der Gesamtimpuls des Moleküls ist. Um die Konstanten B und D zu bestimmen, haben wir eine halbgraphische Methode nach

Tabelle 6. $R(j) - P(j) = F'(j+1) - F'(j-1) = \Delta F'(j)$.

j	λ 2152 $n'=0$	λ 2240 $n'=0$	λ 2332 $n'=0$	λ 2092 $n'=1$	λ 2351 $n'=1$
1	34,3	33,8	31,7	—	—
2	58,2	57,1	58,7	—	—
3	78,0	79,9	81,8	—	—
4	101,9	101,1	102,0	—	—
5	123,8	125,6	124,7	—	122,1
6	148,8	147,4	148,7	145,8	144,7
7	170,3	169,9	169,0	166,4	169,1
8	192,5	192,2	191,7	189,0	189,4
9	214,3	214,7	214,7	210,9	210,4
10	236,6	235,8	236,4	233,4	231,3
11	258,5	258,0	258,4	254,3	252,5
12	280,4	278,8	280,4	273,7	273,8
13	300,7	299,8	301,9	294,5	295,2
14	322,1	322,5	321,7	316,2	314,0
15	342,8	342,6	343,8	334,7	334,8
16	363,8	363,7	364,3	355,1	357,6
17	383,5	383,2	384,9	374,4	377,7
18	403,7	403,5	404,1	393,8	395,4
19	422,9	—	421,4	412,6	414,4
20	442,2	—	442,4	—	—
21	460,6	—	460,3	—	—
22	479,4	—	480,8	—	—
23	496,2	—	497,0	—	—
24	512,5	—	—	—	—
25	529,0	—	—	—	—
26	545,9	—	—	—	—
27	563,2	—	—	—	—
28	580,6	—	—	—	—
29	598,3	—	—	—	—
30	615,9	—	—	—	—

Tabelle 7. $R(j-1) - P(j+1) = F'(j+1) - F'(j-1) = \Delta F'(j)$.

j	λ 2092 $n'' = 0$	λ 2152 $n'' = 0$	λ 2240 $n'' = 1$	λ 2332 $n'' = 2$	λ 2351 $n'' = 3$
1	—	43,0	42,3	34,2	—
2	—	73,0	70.0	62,3	—
3	—	101,9	97,7	96,4	—
4	—	128,8	125,6	124,7	—
5	160,9	159,0	152,9	148,7	—
6	188,6	187,0	182,9	174,6	169,1
7	217,5	217,6	209,5	203,6	195,2
8	245,9	244,8	237,8	228,6	223,5
9	274,8	273,4	264,0	254,7	247,1
10	301,4	301,9	292,2	281,9	271,6
11	330,1	330,1	318,2	308,9	296,3
12	357,2	356,5	343,7	334,8	321,4
13	383,2	384,4	371,2	358,3	344,9
14	409,8	411,1	396,9	385,5	369,6
15	437,7	437,7	423,8	410,3	395,2
16	462,4	464,5	449,1	435,4	418,9
17	488,5	491,0	474,8	458,8	440,8
18	513,3	515,8	—	480,0	464,5
19	—	541,1	—	505,9	487,8
20	—	566,4	—	528,3	—
21	—	591,1	—	552,7	—
22	—	613,4	—	572,3	—
23	—	637,0	—	—	—
24	—	659,7	—	—	—
25	—	681,6	—	—	—
26	—	702,7	—	—	—
27	—	724,1	—	—	—
28	—	747,2	—	—	—
29	—	768,7	—	—	—

R. T. Birge* benutzt. Die aus B und D berechneten Nullagen der Banden ($\nu_0 = P(0)$) sind in der Tabelle 8 zusammengestellt, wobei

Tabelle 8. Nullagen der Banden.

n'' \ n'	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
$\frac{1}{2}$	46 431,6	47 768,0	
$\frac{3}{2}$	44 593,9		
$\frac{5}{2}$	42 834,3		
$\frac{7}{2}$		42 489,9	
$\frac{9}{2}$			42 203

* R. T. Birge, Nat. Res. Counc. Bull. Nr. 57, S. 172.

jedoch ν_0 der Bande $\frac{5}{2} \rightarrow \frac{9}{2}$ durch Extrapolation aus der Kantenlage gefunden ist. Die aus den Nullagen berechnete Formel lautet

$$\nu_0 = 46703{,}1 + 1358{,}4n' - 11{,}0n'^2 - 1915{,}0n'' + 38{,}4n''^2 + 0{,}15n''^3,$$

wobei n' und n'' die halbzahligen Quantenzahlen ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, $\cdots$) der Kernschwingung bedeuten. In Tabelle 9 sind die Konstanten B_0, J_0, r_0, ω_0, x, α, D_0 der Anfangs- und Endzustände zusammengestellt worden.

Tabelle 9.

	B_0	α	J_0	r_0	D_0	ω_0	x
Endzustand $^1\Sigma$ . .	7,42	0,25	$3{,}73 \cdot 10^{-40}$	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	1915,8	0,0204
Anfangszustand $^1\Sigma'$	5,79	0,08	$4{,}78 \cdot 10^{-40}$	$1{,}72 \cdot 10^{-8}$	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	1358,4	0,0081

Die von Mecke* und Birge** mitgeteilten empirischen Ausdrücke $\frac{B_0}{\omega_0}$ und $R = \frac{2xB_0}{\alpha}$, die während eines Elektronensprunges ungefähr konstant sind, können wir jetzt prüfen. Diese Prüfung ergibt:

$$\frac{B_0'}{\omega_0'} = 0{,}0043, \qquad \frac{B_0''}{\omega_0''} = 0{,}0039,$$
$$R' = 1{,}2, \qquad R'' = 1{,}2.$$

Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmt auch die Kratzersche Beziehung $D_0 = -\frac{4B_0^3}{\omega_0^2}$.

Die Intensitätsverteilung unter den Banden bietet uns vieles von Interesse. Das Intensitätsmaximum des Systems ist nach Rot verschoben, so daß die Banden $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$ und $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{7}{2}$ die intensivsten sind. In Fig. 2 bezeichnet die Ziffer außerhalb des Kreises die nach Augenmaß beurteilte Intensität, und wir finden hieraus, daß die bevorzugten Übergänge eine sehr offene Parabel bilden. Vom theoretischen Standpunkt aus haben Franck*** und Condon**** das Intensitätsproblem unter der Annahme behandelt, daß jeder Elektronensprung ohne Änderung des Kernabstandes erfolgt. Die in Fig. 3 gegebenen Potentialkurven haben wir nach der Methode von Condon**** berechnet. Wir finden so, daß die Übergänge $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ und $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{5}{2}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{9}{2}$ wegen des ebenen Verlaufs der Potentialkurve im Anfangszustand besonders bevorzugt sind. Dies Ergebnis ist auch in Übereinstimmung mit der Intensitätsangabe der Fig. 2.

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 823—834, 1925.
** R. T. Birge, siehe z. B. W. W. Watson, l. c.
*** J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 438, 1926.
**** E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182—1201, 1926.

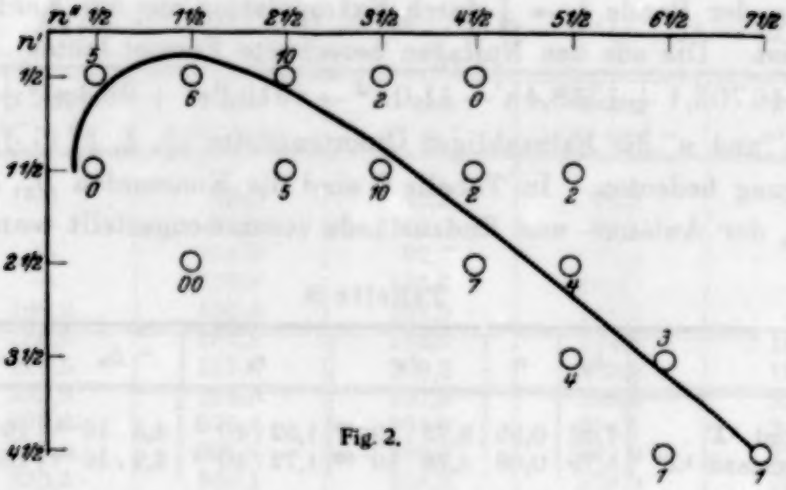

n'' 1/2 1 1/2 2 1/2 3 1/2 4 1/2 5 1/2 6 1/2 7 1/2
n'
1/2
1 1/2
2 1/2
3 1/2
4 1/2
5 6 10 2 0
0 5 10 2 2
00 7 4
4 3
1 1

Fig. 2.

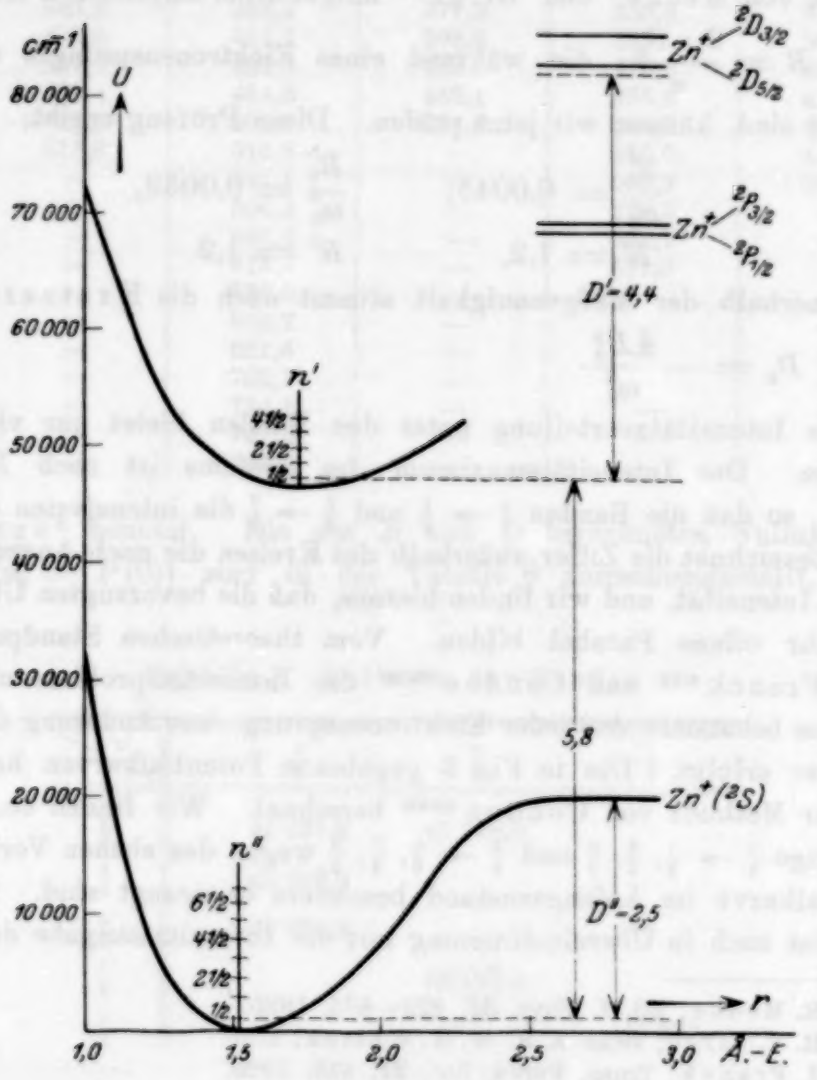

cm⁻¹
U
80 000
70 000
60 000
50 000
40 000
30 000
20 000
10 000
n'
4 1/2
2 1/2
1/2
n''
6 1/2
4 1/2
2 1/2
1/2
Zn+ 2D3/2
Zn+ 2D5/2
Zn+ 2P3/2
Zn+ 2P1/2
D'-4,4
5,8
Zn+ (2S)
D''-2,5
r
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
Å.-E.

Fig. 3.

Außer den fünf oben beschriebenen Banden ist es uns gelungen, eine große Zahl von Bandenkanten in ein Niveauschema (Fig. 4) einzuordnen. Die

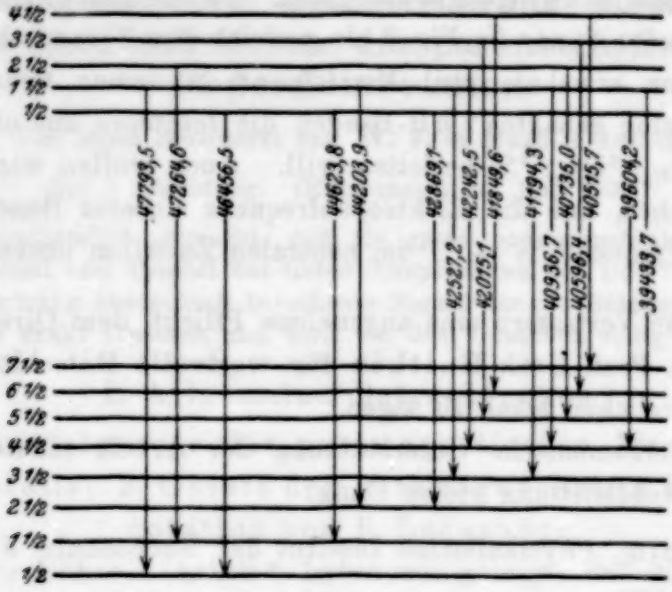


Fig. 4.

aus den Konvergenzgrenzen dieser Kernschwingungsniveaus berechneten Dissoziationsenergien beider Elektronenzustände sind:

$$D' = 4{,}4 \quad \text{und} \quad D'' = 2{,}5 \text{ Volt.}$$

Dabei ist offenbar der letztere Wert wegen der größeren Zahl der Niveaus im Endzustand genauer festgelegt. In Fig. 3 sind diese D-Werte mit eingetragen.

§ 3. Aus den oben erwähnten Tatsachen wollen wir jetzt einige Schlüsse auf den Träger unserer Banden versuchen. Dabei nehmen wir mit Hund, Hulthén, Mecke und Mulliken an, daß das Molekül aus einem erregten Metallatom und einem nicht erregten H-Atom gebildet wird. Die Elektronenrotation des Wasserstoffatoms ändert dabei die Termmultiplizität des Spektrums um ± 1. So ergibt sich aus dem Normalzustand (^1S) des Zinkatoms ein $^2\Sigma$-Molekülterm in ZnH, während man in Analogie hierzu aus dem ^2S-Zustande von Zn^+ einen $^1\Sigma$-Term im Spektrum von Zn^+H erwarten sollte. Das von uns behandelte Bandensystem haben wir schon einem Übergang zwischen solchen $^1\Sigma$-Termen zugeschrieben. Es wäre daher von Interesse, die Energiewerte dieser Terme mit denen des Zn^+ zu vergleichen. In Fig. 3 wird dies ausgeführt. Die aus der Feinstruktur der Banden sowie aus dem Verlauf der Kernschwingungsterme konstruierten Potentialkurven machen es sehr wahrscheinlich, daß unsere beiden $^1\Sigma$-Terme aus den ^2P- bzw. ^2S-Zuständen

des Zn^+ stammen. Zwar können hierbei die beiden $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$-Terme von Zn^+ auch in Betracht kommen, doch führt schon eine lineare Extrapolation der Kernschwingungsterme in Σ' zu niedrigen Termwerten im Niveauschema des Atoms (in Fig. 3 als gestricheltes Niveau eingezeichnet). Dies wird nur erwähnt, weil Mulliken* in seiner Behandlung der den Zn^+H analog gebauten CuH-Banden die letzteren aus einem solchen Ursprung ($^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$, ^2S) herleiten will. Auch wollen wir darauf aufmerksam machen, daß die Elektronenfrequenz unserer Banden ziemlich gut mit der Frequenz $^1S \rightarrow {}^1P$ im neutralen Zn-Atom übereinstimmt.

Es ist den Verfassern eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Erik Hulthén für wertvolle Ratschläge während der Arbeit herzlichen Dank zu sagen.

Für die ökonomische Unterstützung der Arbeit schuldet der eine von uns der Nobelstiftung vielen Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Juni 1929.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.

Über das Gesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls und über das Gesetz der paramagnetischen Dispersionsrotation.

Von **Jean Becquerel** und **W. J. de Haas** in Leiden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen im Juni 1929.)

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die große paramagnetische Drehung des Lichtes in Parisit und Tysonit bei tiefen Temperaturen von Ce^{+++} herrührt. Die von R. Ladenburg theoretisch berechnete Formel für die Rotationsdispersion hat sich als exakt erwiesen und wird von den Versuchen völlig bestätigt.

I. Allgemeine Betrachtungen.

1. Fundamentalgesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls; 2. Gesetz der paramagnetischen Dispersionsrotation von R. Ladenburg.

In einer früheren Arbeit* haben wir gezeigt, daß sich das paramagnetische Drehungsvermögen des Tysonits in Richtung der optischen Achse mit großer Genauigkeit durch die Formel

$$\varrho = \varrho_\infty \mathfrak{T}\mathfrak{g} \frac{\mu_B H}{RT} \tag{1}$$

darstellen läßt. H ist die magnetische Feldstärke, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Die Sättigungsdrehung ϱ_∞ ist eine Funktion der Schwingungszahl (Rotationsdispersion) und der Temperatur. μ_B ist ein magnetisches Moment, das sich für den Tysonit gleich einem Bohrschen Magneton ergeben hat.

Dies gefundene Gesetz ist ein Magnetisierungsgesetz, das sich wenigstens für diesen speziellen Fall in Übereinstimmung mit den theoretischen Ansichten von W. Lenz** und P. Ehrenfest*** über den Magnetisierungsmechanismus befindet. Und da es auf kein einfacheres Gesetz zurückführbar ist, darf man annehmen, daß es den einfachsten Mechanismus der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls darstellt.

Immerhin müssen wir erklären, warum wir in einem Falle, der auf den ersten Blick komplexer Natur zu sein scheint, ein einfaches Gesetz erhalten haben. Tysonit enthält in der Tat drei paramagnetische Ionen: Ce^{+++}, Pr^{+++} und Nd^{+++}; und außerdem sind die magnetischen Messungen an den Oxyden oder Salzen so gedeutet worden, daß man diesen drei

* Jean Becquerel und W. J. de Haas, Comm. Leiden No. 193a, 1928.
** W. Lenz, Phys. ZS. **21**, 613, 1920.
*** P. Ehrenfest, Comm. Leiden, Suppl. No. 44b.

Ionen verschiedene Momente, die alle größer als das Bohrsche Magneton sind, zugeschrieben hat*.

Wir bemerken zunächst, daß in unseren Versuchen die paramagnetische Erscheinung vermittels der ungleichen Absorption von entgegengesetzt gerichteten zirkularen Schwingungen zum Ausdruck kommt. Es ist klar, daß, wenn die Substanz verschiedene paramagnetische Ionen enthält, jedes von ihnen vermittels der Absorption wirkt, die es selbst bedingt. Daher ist die Drehung nicht proportional dem Magnetisierungswert, den man durch magnetische Messungen erhalten würde. Es kann vorkommen, daß nur eine einzige Ionenart optisch aktiv ist, oder daß wenigstens ihr Einfluß den der anderen so weit überwiegt, daß deren Anwesenheit vernachlässigt werden kann. Das ist genau der Fall beim Tysonit, wie wir es durch eine Untersuchung der magnetischen Rotationsdispersion bestätigen werden.

Wir haben schon daran erinnert**, daß der eine von uns seit langem gewisse Asymmetrien der Intensität, die sich in der Absorption von entgegengesetzt gerichteten zirkularen Schwingungen zeigen, ebenso wie die damit in Zusammenhang stehende Erscheinung der magnetischen Drehung mit dem Paramagnetismus in Zusammenhang gebracht und den Gedanken einer Orientierung im Felde ausgesprochen hat, die das Vorherrschen der einen Bewegungsrichtung der Elektronen bestimmt***. Vor kurzem ist R. Ladenburg von analogen Gedanken ausgegangen und einen erheblichen Schritt weitergegangen, indem er die erste quantitative mathematische Theorie der paramagnetischen Rotationsdispersion gegeben hat: diese Theorie erlaubt durch ihren Zusammenhang mit der Quantentheorie der Dispersion (die von Ladenburg früher entwickelt worden ist****) neben anderen wichtigen Ergebnissen anzugeben, unter welchen Umständen das paramagnetische Drehungsvermögen das diamagnetische übersteigen kann† und den Sinn der paramagnetischen Drehung

---

*	Ce^{+++}	Pr^{+++}	Nd^{+++}	
St. Meyer . .	13,8	17,3	17,5	Weisssche Magnetonen
Cabrera . .	11,90	17,89	18,0	

** Jean Becquerel und W. J. de Haas, l. c., § I.

*** Jean Becquerel, C. R. **143**, Dezember 1906.

**** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 431, 1921.

† Eine dieser Bedingungen ist eine genügend niedrige Temperatur; auf diese Tatsache hat der eine von uns schon 1907 hingewiesen, und es war sogar gerade der Gedanke, daß eine Drehung paramagnetischen Ursprungs ein dem Curieschen Magnetisierungsgesetz ähnliches Gesetz befolgen muß, der zum Gebrauch tiefer Temperaturen in der Optik geführt hat (vgl. Le Radium **4**, 328, 1907 und **5**, 5, 1908).

zu bestimmen (nach R. Ladenburg und W. Pauli jr. kann es zwei entgegengesetzte Richtungen geben, je nachdem die Änderung der inneren Quantenzahl j gleich ± 1 oder 0 ist).

In einer ersten Arbeit* hat Ladenburg die folgende Formel gegeben:

$$\varrho = \frac{l\omega(n^2+2)^2}{36\,cn}\left[\sum_s \frac{(E_{s-}+E_{s+})\,2\,\omega\,O_L}{(\omega_s^2-\omega^2)^2-4\,\omega^2 O_L^2} + \sum_s \frac{(E_{s-}-E_{s+})(\omega_s^2-\omega^2)}{(\omega_s-\omega^2)^2-4\,\omega^2 O_L^2}\right] \quad (2)$$

Hierbei ist l die vom Licht durchstrahlte Dicke; n der Brechungsindex; $c = 3 \times 10^{10}$; $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ die Schwingungszahl in 2π Sekunden (λ Wellenlänge im Vakuum); ω_s Eigenschwingung der Oszillatoren im klassischen Sinne, die die Absorptionsbande s liefert; $O_L = -\frac{1}{2}\frac{e}{m}\frac{1}{c}H$ Winkelgeschwindigkeit der Larmorpräzession**; $E_{s\mp} = 4\pi\mathfrak{N}_{s\mp}\frac{e^2}{m}$, wo $\mathfrak{N}_{s-}$ und $\mathfrak{N}_{s+}$ die Zahlen pro Volumeneinheit der fiktiven Elektronen s (Ersatzoszillatoren) der klassischen Dispersionstheorie bedeuten, die sich in einer Zirkularbewegung im negativen oder positiven Sinne relativ zur positiven Feldrichtung befinden.

Auf Grund einer Arbeit von C. G. Darwin und W. R. Watson*** hat R. Ladenburg die Formel (2) modifiziert**** mit dem folgenden Ergebnis:

$$\varrho = \frac{l\omega^2}{2cn}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2\left[\sum_s \frac{(E_{s-}+E_{s+})\,2\,O_L}{(\omega_s^2-\omega^2+O_L^2)-4\,O_L^2\,\omega_s^2} + \sum_s \frac{1}{\omega_s}\frac{(E_{s-}-E_{s+})(\omega_s^2-\omega^2+O_L^2)}{(\omega_s^2-\omega^2+O_L^2)^2-4\,O_L^2\,\omega_s^2}\right]. \quad (3)$$

In den beiden Formeln (2) und (3) stellt der erste Ausdruck in der Klammer die in der alten Voigtschen Theorie allein berücksichtigte diamagnetische Drehung† dar. Diese Drehung ist die unmittelbare Folge der magnetischen Zerlegung der Spektrallinien und der Dispersion. Der Effekt ist notwendigerweise klein.

---

* R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **34**, 898, 1925.

** R. Ladenburg betrachtet hier nur den normalen Zeemaneffekt.

*** C. G. Darwin und W. R. Watson, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 474, 1927.

**** R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **46**, 168, 1927.

† Im Falle einer einzigen aktiven Bande läßt sich der Ausdruck in erster Näherung auf die Formel von Henri Becquerel $\varrho = \frac{l\omega}{c}\,\Theta\,\frac{\partial n}{\partial \omega}$ reduzieren, wobei Θ die Larmorpräzession darstellt.

Der zweite Ausdruck in der Klammer ist die der diamagnetischen Drehung überlagerte paramagnetische Drehung und kann beträchtlich größer werden. Damit dieser Effekt vorhanden ist, müssen durch paramagnetische Orientierung E_{g-} und E_{g+} voneinander verschieden werden. Die Differenz $(E_{g-} - E_{g+})$ ist eine Funktion von $\frac{H}{T}$. Außerdem geht in den paramagnetischen Teil auch noch die Larmorpräzession ein, die aber für Frequenzen, die der Eigenfrequenz ω_g nicht benachbart sind, völlig vernachlässigt werden kann.

Nicht ohne Interesse ist die Feststellung, daß die paramagnetische Drehung keine Ausnahmeerscheinung zu sein braucht; die heutige Theorie des Zeemaneffekts hat gezeigt, daß wenigstens im Anfangs- oder Endzustand das Atom notwendigerweise ein magnetisches Moment haben muß, und daß im allgemeinen beide Zustände paramagnetisch sind. Der Zeemaneffekt, den man ehemals als rein diamagnetisch betrachtet hat, ist in Wirklichkeit bezüglich seines Ursprungs paramagnetisch und diamagnetisch durch den Präzessionseffekt. Aber die zur Beobachtung der paramagnetischen Drehung günstigen Bedingungen sind nur ausnahmsweise gegeben, denn man braucht entweder ein genügend großes magnetisches Moment oder eine außerordentlich tiefe Temperatur und außerdem eine genügend starke Absorption in den aktiven Banden.

In den Formeln (2) und (3) ist das Dämpfungsglied der klassischen Theorie vernachlässigt worden; man ist zu dieser Näherung berechtigt, wenn man in einem Abstand von den Linien (oder Banden) arbeitet, der genügend groß verglichen mit ihrer Breite ist.

II. Experimentelle Bestätigung des Gesetzes der paramagnetischen Rotationsdispersion von Ladenburg.

Bevor wir an die Untersuchung der Abhängigkeit des magnetischen Drehungsvermögens vom Felde gingen, haben wir bei verschiedenen Temperaturen und im konstanten Felde für zahlreiche Wellenlängen die Drehungen der Kristalle von Tysonit, Parisit, Bastnäsit und Xenotim gemessen. Verschiedene Ergebnisse für Tysonit wurden schon 1925 veröffentlicht*; es müssen aber einige Änderungen an den Zahlenwerten vorgenommen werden. Als Plättchendicke hatten wir 1,673 mm angegeben; nun sind tatsächlich einige Messungen (im Jahre 1910) bei 291° abs. mit einem Plättchen dieser Dicke ausgeführt worden; aber infolge einer

* Jean Becquerel, H. Kamerlingh Onnes und W. J. de Haas, Comm. Leiden No. 177, 1925.

Verwechslung (die auf die lange Unterbrechung dieser Untersuchungen zwischen 1914 und 1924 zurückzuführen ist) ist das seit 1924 benutzte Plättchen nicht das frühere (das verloren gegangen ist), sondern eins von der Dicke 1,866 mm. Außerdem war das 1925 benutzte konstante Feld nicht, wie angegeben, 26,17 Kilogauß stark, sondern 26,75 Kilogauß, wie spätere genauere Messungen ergeben haben. Schließlich dürfen die Drehungsmessungen bei 4,2° nicht, wie wir es getan hatten, auf 10000 Gauß bezogen werden, weil das Drehvermögen bei dieser Temperatur dem Felde nicht mehr proportional ist. Daher müssen alle Zahlen korrigiert werden: Wir geben die endgültigen Werte für Tysonit sowohl wie für andere Kristalle am Ende der vorliegenden Mitteilung.

Die Messungen im konstanten Felde erstrecken sich über verschiedene Gebiete des sichtbaren Spektrums und den Anfang des ultravioletten. Sie wurden entweder durch Vermessen der Streifen auf der Platte zwischen gekreuztem Analysator und Polarisator ausgeführt, oder wie es in der Mitteilung von 1925 beschrieben ist, durch die Streifenmethode eines Babinetschen Kompensators in Verbindung mit einer Viertelwellenplatte*; die Streifenmethode ist nicht entfernt so empfindlich wie die mit dem Halbschattenpolarisator, gibt aber für die außerordentlich großen Drehungen bei tiefen Temperaturen eine genügende relative Genauigkeit. Durch Ausmessungen der Platten und mit etwa zehn Ablesungen für jeden Punkt hat man für die Einzelmessung eine Genauigkeit, die ein Hundertstel eines Streifens übertrifft ($^1/_{100}$ Streifen entspricht $\pi/_{100}$ oder 1,8°); da die Fehler zufällig sind, erlaubt das Ziehen der Kurve für zahlreiche Messungen von Millimeter zu Millimeter (1 mm der Platte entspricht ungefähr 25 Å im zweiten Spektrum) im allgemeinen eine bessere Genauigkeit im Endergebnis. Immerhin ist die Genauigkeit im Gebiet kurzer Wellenlängen, wo die Absorption groß wird, kleiner; denn außer bei extrem langen Belichtungen (die beim Arbeiten mit Helium, das nur einige Stunden dauern darf, unmöglich sind) sind die Streifen breit.

Die Streifenmethode bietet den Vorteil, die Drehung über ein großes Spektralbereich zu liefern und auf den ersten Blick lokale Störungen

* Eine leichte Rechnung zeigt, daß auch, wenn die Platte nicht genau eine Viertelwelle ist, die Ergebnisse von keinem merklichen Fehler entstellt werden. Die Streifen bleiben praktisch an derselben Stelle; theoretisch ist die Auslöschung in der Streifenmitte nicht mehr vollständig, was man aber überhaupt nicht merkt. Für das gesamte sichtbare Spektrum genügen drei Platten: die von uns benutzten waren Viertelwellen für 4000, 4500 und 5800 Å.

durch irgend eine Absorptionsbande sichtbar zu machen*. Im folgenden wollen wir nur die Drehung in Gebieten betrachten, die weit genug von den Banden entfernt liegen, um diese Störungen vernachlässigen zu können; wir haben dann den wesentlichen Effekt, der durch Absorption im Ultraviolett veranlaßt wird.

Wir werden sehen, daß die experimentellen Ergebnisse durch Formel (3) und nicht durch (2) dargestellt werden. Betrachten wir die Formel (3) und nehmen an, daß nur eine paramagnetisch aktive Bande vorhanden ist. Die diamagnetische Drehung verschwindet bei tiefen Temperaturen neben der enormen paramagnetischen Drehung. Ferner können wir im paramagnetischen Gliede das Quadrat O_L^2 der Larmorpräzession vernachlässigen, denn das sichtbare Spektrum wie selbst der Anfang des ultravioletten sind sicher weit genug von der aktiven Bande entfernt. Die Formel (3) lautet dann also:

$$\varrho = \frac{l}{2c}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{\omega^2}{\omega_s(\omega_s^2-\omega^2)}\,\Delta E_s; \quad (\Delta E_s = E_{s-} - E_{s+})$$

oder nach Einführung der aufs Vakuum bezogenen Wellenlängen $\left(\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}\right)$

$$\varrho = \frac{l}{4\pi c^2}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n}\,\frac{\lambda_s}{\lambda^2-\lambda_s^2}\,\Delta E_s. \tag{3'}$$

Wir eliminieren ΔE_s durch das Verhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho_2}$ der Drehungen für zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2, denen die Indizes n_1 und n_2 entsprechen; wir haben dann

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{n_2}{n_1}\,\frac{(n_1^2+2)^2}{(n_2^2+2)^2}\,\frac{\lambda_2^2-\lambda_s^2}{\lambda_1^2-\lambda_s^2}; \tag{4}$$

mit

$$\alpha = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}\,\frac{n_1}{n_2}\,\frac{(n_2^2+2)^2}{(n_1^2+2)^2}$$

ergibt sich

$$\lambda_s^2 = \frac{\alpha\lambda_1^2-\lambda_2^2}{\alpha-1}. \tag{5}$$

Wenn die Annahme einer einzigen Bande richtig ist, erlauben die Drehungsmessungen für zwei Wellenlängen die Berechnung der Lage der Bande, und man muß immer das gleiche Ergebnis finden, von welchem Wellenlängenpaar λ_1 und λ_2 man immer auch ausgegangen ist.

* Die Methode des Babinetschen Kompensators mit davor gesetzter Viertelwellenplatte hat vor der Kompensationsmethode mit zwei drehenden Quarzplatten den Vorzug, daß man mit ihr scharfe Streifen an den Rändern der Absorptionsbanden und selbst im Innern der zirkular polarisierten Komponenten erhalten kann: Man braucht nur den Analysator entsprechend zu richten.

Wir haben diese Rechnung für Tysonit durchgeführt; aber es ergibt sich eine Schwierigkeit: da unsere Platte sehr klein ist, war es nicht möglich, ihre Brechungsindizes im Blauen oder Violetten zu messen. Gaubert hat für den Hauptindex gegen Luft bei Zimmertemperatur

$$1{,}6128 \text{ für } \lambda = 5893,$$
$$1{,}6168 \text{ für } \lambda = 5350 \text{ (Thallium)}$$

gefunden. Diese beiden Bestimmungen reichen zur Feststellung des genauen Dispersionsgesetzes nicht aus.

Der Ausdruck $\frac{n_1}{n_2}\frac{(n_2^2+2)^2}{(n_1^2+2)^2}$ liegt jedenfalls sehr nahe bei 1. Wenn man ihn in erster Näherung durch 1 ersetzt, so findet man nach den Ergebnissen bei 1,95° abs. sowohl wie bei 4,21° abs., daß die berechnete Größe λ_s^2 innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Drehungsmessungen konstant ist. Die Rechnung ergibt mit verschiedenen Wertepaaren (die so ausgesucht waren, daß $\frac{\varrho_1}{\varrho_2}$ dicht bei 2 lag) eine Wellenlänge von ungefähr $\lambda_s = 2420$ Å.

Setzt man ein Dispersionsgesetz in annehmbaren Grenzen an, so bleibt auch dann die Konstanz von λ_s^2 gut, was die Hauptsache für die Bestätigung des Ladenburgschen Gesetzes ist; aber der für λ_s^2 gefundene Wert hängt von der angenommenen Dispersion ab. Wir konnten nichts anderes tun, als die Dispersion eines Glases einsetzen, das im Gelben und Grünen sehr genau die gleichen Indizes wie Tysonit hat; es besteht also eine kleine Unsicherheit, nicht bezüglich des Hauptergebnisses, das die Bestätigung der Ladenburgschen Formel ist, sondern über die Lage der aktiven Absorptionsbande: jedenfalls finden wir sicher unter Zugrundelegung dieses Dispersionsgesetzes einen genaueren Wert für λ_s, als wenn wir n konstant setzen. Dieser Wert muß sogar bis auf einige Ångström genau sein, denn der angesetzte Dispersionsverlauf kann von dem richtigen nicht sehr verschieden sein.

Nachdem die Wellenlänge λ_s so bestimmt ist, berechnet man nach Formel (3') ΔE_s unter Verwendung von verschiedenen Werten für λ; die ΔE_s sind bemerkenswert konstant.

Nach den Messungsergebnissen haben wir erhalten:

$$\text{bei } 4{,}21^\circ \text{ abs. } \lambda_s = 2369 \text{ Å}; \quad l\Delta E_s = -1{,}947 \cdot 10^{28}$$

für $H = 26{,}73$ Kilogauß und eine Dicke von 1 mm bei gewöhnlicher Temperatur (die Dicke bei 4,21° liegt sehr dicht bei 0,1 cm).

Fig. 1 stellt die theoretische Kurve nach Formel (3′) mit den obigen Werten dar; die eingezeichneten Kreise sind hervorgehobene Punkte der experimentellen Kurve. In den den Bandengruppen fern liegenden Ge-

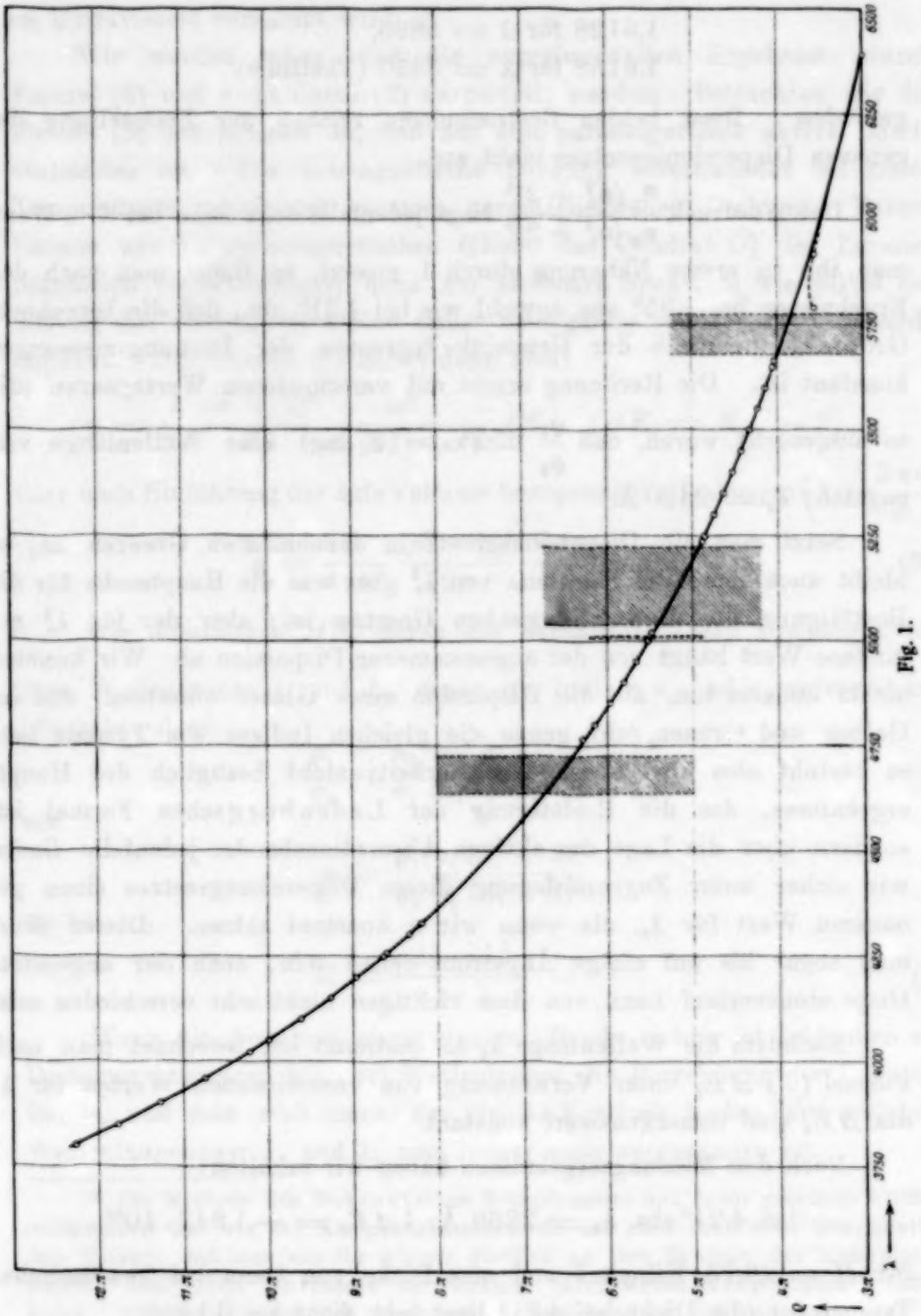


Fig. 1.

bieten ist die Übereinstimmung bemerkenswert; in der Nähe der Bandengruppen sieht man, wie zu erwarten war, Abweichungen, die von den Banden hervorgerufenen Störungen zuzuschreiben sind. Speziell zeigt sich eine sehr große Abweichung bei der intensiven Bande 5776*, aber die Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve stellt sich mit wachsender Entfernung von dieser Bande nach Rot zu allmählich ein.

Dies ist also jetzt die Bestätigung der Formel bei der Temperatur 1,95° abs. von Ultraviolett bis Blau. Die Drehungen in einem Felde von 26,73 Kilogauß wurden mit der Methode der kannelierten Spektren gemessen. Die Wellenlängen der Streifen wurden durch Interpolation zwischen den Linien des Tysonits und einigen Bogenlinien ermittelt. Tabelle 1 bringt die λ in Luft und auf Vakuum bezogen, den nach dem

Tabelle 1. Tysonit.

T ungefähr gleich 1,95°, $H = 26{,}73$ Kilogauß.

Auf eine bei gewöhnlicher Temperatur gemessene Dicke von 1 mm reduzierte Zahlen.

$\lambda_s = 2371$ Å, $l \Delta E_s = 2{,}9613 \cdot 10^{28}$.

λ	λ (Vakuum)	n angenommen	$-\varrho$, gemessen in Mehrfachen von π	$-\varrho$ berechnet	Abweichung
3830,4	3831,5	1,6389	18,265	18,256	+ 0,009
3864,2	3865,3	1,6379	17,728	17,732	— 0,004
3899,1	3900,2	1,6370	17,191	17,219	— 0,028
3939,9	3941,0	1,6358	16,654	16,648	+ 0,006
3979,5	3980,6	1,6348	16,117	16,124	— 0,007
4022,4	4023,5	1,6338	15,580	15,588	— 0,008
4068,7	4069,8	1,6328	15,043	15,042	+ 0,001
4116,6	4117,7	1,6318	14,506	14,510	— 0,004
4168,7	4169,8	1,6309	13,968	13,967	+ 0,001
4222,9	4224,1	1,6298	13,431	13,436	— 0,005
4282,2	4283,4	1,6288	12,894	12,892	+ 0,002
4344,8	4346,0	1,6278	12,357	12,358	— 0,001
4414,0	4415,2	1,6267	11,820	11,808	+ 0,012
4486,9	4488,1	1,6257	11,283	11,271	+ 0,012
4564,3	4565,6	1,6247	10,746	10,743	+ 0,003
4742,6	4743,9	1,6227	9,672	9,672	0,000

oben angegebenen Verfahren geschätzten Index, die gefundenen Drehungen (reduziert auf die Dicke von 1 mm nach einer Korrektion wegen der Drehung durch den Kryostaten), schließlich die nach der Formel mit $\lambda_s = 2371$ Å und $l \Delta E_s = -2{,}9613 \cdot 10^{28}$ berechneten Drehungen.

So bestätigt sich die Formel (3') bis in die Promille. Wir finden praktisch die gleiche Lage für die aktive Bande bei den Temperaturen

* Vgl. Comm. Leiden No. 177, 1925; der Einfluß dieser Bande zeigt sich durch eine zusätzliche Kannelierung auf Fig. 3 und durch starke Krümmung der Streifen auf Fig. 5.

4,2 und 1,95°; aber diese Lage ist nicht sehr genau bestimmt, weil die berechnete Wellenlänge von der Wahl des Dispersionsgesetzes, das zweifelhaft bleibt, abhängt. Man kann nur sagen, daß die aktive Bande in der Nähe von 2370 Å liegt.

Auch bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs ist die Bestätigung noch sehr gut. Wir haben für λ_s die gleiche Wellenlänge, wie sie bei 4,2° benutzt worden ist, genommen (2369 Å); ΔE_s wurde aus den experimentellen Ergebnissen berechnet. Die in Tabelle 2 als gemessen angegebenen Drehungen sind die für die betreffenden Wellenlängen von der nach den Messungen gezogenen experimentellen Kurve abgelesenen Werte. In Tabelle 3 sind die λ angegeben, für welche die Messungen ausgeführt worden sind.

Tabelle 2. Tysonit.

$T = 20{,}4°$ abs., $H = 26{,}73$ Kilogauß. Dicke 1 mm bei gewöhnlicher Temperatur.
$\lambda_s = 2369$ Å, $l\,\Delta E_s = -0{,}48135 \cdot 10^{28}$.

λ (Luft)	$-\varrho$ gemessen	$-\varrho$ berechnet	Abweichung
3800	3,010 π	3,038 π	− 0,028
4200	2,212	2,213	− 0,001
4600	1,711	1,705	+ 0,006
4800	1,519	1,518	+ 0,001
5600	1,028	1,028	0,000
6600	0,699	0,691	+ 0,008

Tabelle 3. Tysonit.

$T = 77{,}5°$, $H = 26{,}73$ Kilogauß. Dicke 1 mm bei gewöhnlicher Temperatur.
$\lambda_s = 2369$ Å, $l\,\Delta E_s = -0{,}14847 \cdot 10^{28}$.

λ (Luft)	$-\varrho$ gemessen	$-\varrho$ berechnet	Abweichung
3883,3	0,854 π	0,851 π	+ 0,003
4015,3	0,759	0,765	− 0,006
4046,6	0,746	0,746	0,000
4215,5	0,661	0,659	+ 0,002
4315,9	0,616	0,615	+ 0,001
4447,4	0,563	0,564	− 0,001
6597,7	0,224	0,208	+ 0,016

Man sieht, daß für alle Temperaturen die Abweichungen von derselben Größenordnung sind und nach dem oben Gesagten innerhalb der Grenzen für die Meßgenauigkeit liegen.

Die Bestätigung der Formel wurde auch für Parisit durchgeführt. Wir haben uns auf die Untersuchung der bei 4,21° abs. erhaltenen Ergebnisse beschränkt. Hinsichtlich des Index ist die Unsicherheit noch größer als bei Tysonit: n ist nur für die D-Linien bekannt ($n_0 = 1{,}676$); da Parisit

schon im Violett stark absorbiert, haben wir eine größere Dispersion als bei Tysonit angesetzt. Mit den in der dritten Spalte von Tabelle 4 angegebenen Indizes liegt die aktive Bande bei $\lambda_s = 2379$ Å, d. h. deutlich an derselben Stelle wie bei Tysonit. Hiermit ergeben sich die folgenden Zahlen.

Tabelle 4. Parisit.

$T = 4{,}21^0$, $H = 26{,}73$ Kilogauß. Dicke 1 mm bei gewöhnlicher Temperatur.
$\lambda_s = 2379$ Å, $l\Delta E_s = -0{,}92637 \cdot 10^{28}$.

λ (Luft)	λ (Vakuum)	n angenommen	$-\varrho$ gemessen	$-\varrho$ berechnet	Abweichung
4215	4216,2	1,7025	4,561	4,538	+ 0,023
4350	4351,2	1,6989	4,120	4,131	— 0,011
4500	4501,3	1,6955	3,741	3,745	— 0,004
4950	4951,4	1,6871	2,878	2,880	— 0,002
5300	5301,5	1,6825	2,419	2,411	+ 0,008
5600	5601,6	1,6790	2,100	2,098	+ 0,002
6300	6301,7	1,6726	1,535	1,576	— 0,041
6400	6401,8	1,6719	1,473	1,519	— 0,046

In den gut durchsichtigen Gebieten im Blau und Grün sind die Abweichungen von derselben Größenordnung wie bei Tysonit. Man kann auch hier sagen, daß das Gesetz gut bestätigt ist. Die reichlich großen Abweichungen im Violett dürften von der geringeren Meßgenauigkeit wegen der geringen Durchlässigkeit des Kristalls in diesem Gebiet herrühren. Im Rot können die ziemlich starken Abweichungen von dem Einfluß der intensiven Banden im Orangegelb und von der schwachen Absorption stammen, die sich wie ein Schleier bis zum Beginn des Rot hinzieht.

III. Die paramagnetischen Drehungsvermögen von Tysonit und Parisit stammen von einem einzigen paramagnetischen Element.

Nach der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen den Versuchen und der Formel (3′) ist man versucht, den Schluß zu ziehen, daß Tysonit und Parisit nur eine einzige aktive Bande besitzen. Das ist jedoch nicht bewiesen: Es läßt sich leicht erkennen, daß man unter der Annahme von zwei Banden zu einer ebenso guten Übereinstimmung mit Formel (3) kommt, und vielleicht sogar auch mit mehreren aktiven Banden, die im gleichen Spektralgebiet liegen wie die einzige oben berücksichtigte Bande (indem man z. B. für Tysonit bei $1{,}95^0$ $\lambda_{s_1} = 2366$, $\lambda_{s_2} = 2576$; $l\Delta E_{s_1} = -2{,}2653 \cdot 10^{28}$, $l\Delta E_{s_2} = -0{,}7090 \cdot 10^{28}$ wählt). Wir können aber aus den experimentellen Ergebnissen zeigen, daß, wenn

mehrere Banden vorhanden sind, sie voneinander nicht unabhängig sein können. Aus den Zahlen der am Ende dieser Mitteilung gegebenen Tabelle 5 kann man feststellen, daß das Verhältnis $\varrho_{\lambda_1}/\varrho_{\lambda_2}$ der Drehungen für zwei gegebene Wellenlängen λ_1 und λ_2 sehr genau das gleiche bei den verschiedenen Temperaturen ist. Eine sehr genaue Bestätigung ergibt sich aus den Versuchen, die den Inhalt der letzten Arbeit bildeten*: Wir haben gesagt, daß, wenn man (im Falle des Tysonits) die Kurven ϱ in Abhängigkeit von H/T für verschiedene Wellenlängen und verschiedene Temperaturen zieht, diese Kurven proportionale Ordinaten haben. Die Bestimmung des Verhältnisses von je zwei Ordinaten der Kurven kann mit großer Genauigkeit ausgeführt werden, indem man das Mittel aus den Verhältnissen für verschiedene Werte von H/T nimmt. Wir haben z. B. bei 1,71° abs.

$$\frac{\varrho_{\lambda=4259}}{\varrho_{\lambda=5328,5}} = 1{,}8361,$$

bei 4,21° abs.

$$\frac{\varrho_{4259}}{\varrho_{5328,5}} = 1{,}8383$$

gefunden. Die Konstanz des Verhältnisses ist auf ein halbes Promille genau bestätigt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Drehung einem Ausdruck der Form

$$\varrho = \varphi(\lambda)\,\psi(T)\,f\left(\frac{H}{T}\right) \tag{6}$$

gehorcht. Nehmen wir nun an, daß mehrere paramagnetisch aktive Banden vorhanden sind; Formel (3′) wird durch eine Summe analoger Glieder ersetzt, die den einzelnen Banden s_1, s_2, s_3, ... entsprechen:

$$\varrho = \frac{l}{4\pi c^2}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n}\left[\frac{\lambda_{s_1}^3}{\lambda^2-\lambda_{s_1}^2}\,\Delta E_{s_1} + \frac{\lambda_{s_2}^3}{\lambda^2-\lambda_{s_2}^2}\,\Delta E_{s_2} + \cdots\right]. \tag{7}$$

Bei ganz tiefen Temperaturen ändert sich die Dicke l nicht mehr; das den Index enthaltende Glied ändert sich genügend wenig, um es mit großer Annäherung temperaturunabhängig setzen zu können, und ebenso steht es mit den λ_{si}... Nur durch die ΔE_{si} ist die Drehung von T und H/T abhängig, und es ist klar, daß der Ausdruck (7) nur dann die Form (6) annehmen kann, wenn die ΔE_{si} bis auf konstante Faktoren durch dieselben Funktionen von T und H/T dargestellt sind: die ΔE_{si} sind also nicht unabhängig. Das wäre nicht der Fall, wenn die aktiven Banden verschiedenen Ionen angehörten, denn dann hätte man eine

* Jean Becquerel und W. J. de Haas, l. c.

Übereinanderlagerung von Drehungen, die sich unabhängig voneinander mit T und H/T änderten.

Es ist hinsichtlich der Größenordnung der Absorption interessant, ΔE_ε und $(\mathfrak{N}_{\varepsilon-} - \mathfrak{N}_{\varepsilon+})$ für den der Sättigung entsprechenden Grenzwert unter der Annahme zu berechnen, daß nur eine Absorptionsbande vorhanden ist.

$$(\Delta E_\varepsilon)_\infty = \varrho_\infty \frac{4\pi c^2}{l} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \frac{\lambda^2 - \lambda_\varepsilon^2}{\lambda_\varepsilon^3}; \quad (\mathfrak{N}_{\varepsilon-} - \mathfrak{N}_{\varepsilon+})_\infty = \frac{(\Delta E_\varepsilon)_\infty}{4\pi} \frac{m}{e^2}.$$

Wir wollen die Wellenlänge $\lambda = 5328{,}5$ (auf Vakuum reduziert 5330) wählen; die früher gefundenen Sättigungswerte der Drehung sind bei 1,71° abs.

$$\varrho_\infty = -19{,}61\,\pi,$$

bei 4,21° abs.

$$\varrho_\infty = -21{,}81\,\pi$$

bei einer bei Zimmertemperatur gemessenen Dicke von 1,866 mm.

Da die gewählte Wellenlänge einer von denen sehr nahe liegt, für die man den Index kennt, liefert eine recht sichere Extrapolation $n = 1{,}617$ (daraus 1,6174 gegen Vakuum) bei Zimmertemperatur. Da verschiedene Messungen der Doppelbrechung des Tysonits für Richtungen schräg zur Achse bis zu den tiefsten Temperaturen gezeigt haben, daß die Doppelbrechung als merklich konstant angesehen werden kann, wählen wir als Index bei tiefen Temperaturen den Wert für Zimmertemperatur. Für λ_ε setzen wir 2370 Å. Schließlich können wir die Kontraktion, weil sie unbekannt ist, nicht berücksichtigen; sie ist aber sicher sehr klein. Wir finden so bei 1,71° abs.

$$(E_{\varepsilon+} - E_{\varepsilon-})_\infty = 4{,}37 \cdot 10^{29}; \quad (\mathfrak{N}_{\varepsilon+} - \mathfrak{N}_{\varepsilon-})_\infty = 1{,}37 \cdot 10^{20},$$

bei 4,21° abs.

$$(E_{\varepsilon+} - E_{\varepsilon-})_\infty = 4{,}86 \cdot 10^{29}; \quad (\mathfrak{N}_{\varepsilon+} - \mathfrak{N}_{\varepsilon-})_\infty = 1{,}53 \cdot 10^{20}.$$

Es ist beachtenswert, daß, wenn die (als einzig vorhanden angenommene) Bande im magnetischen Felde keine mehrfache Zerlegung gibt, d. h. wenn sie einfach verdoppelt wird (was der allgemeine Fall für die Kristalle der seltenen Erden ist), daß dann $E_{\varepsilon-}$ im Grenzfall der Sättigung gegen Null geht und $(E_{\varepsilon+}^j)_\infty$ gleich dem Koeffizienten E_ε wird, der in den Ausdruck für den Index in Abwesenheit des Feldes eingeht.

Alte Messungen* über die Veränderlichkeit des Index in der Nähe der Absorptionsbanden des sichtbaren Spektrums des Tysonits haben

* Jean Becquerel, Le Radium 4, 383, 1907.

Werte geliefert, die 10^5- bis 10^6mal kleiner waren. Das ungeheuer große paramagnetische Drehungsvermögen des Tysonits ist also mit dem Vorhandensein einer Bande (oder Bandengruppe) im fernen Ultraviolett verknüpft, die außerordentlich viel intensiver als die sichtbaren Banden ist.

Die Banden des sichtbaren Spektrums sind für Neodym und Praseodym charakteristisch. Dagegen ist es fast sicher, daß die außerordentlich intensive Bande (oder Gruppe), die die enorme Drehung verursacht, dem Ce^{+++} zuzuschreiben ist; denn einerseits enthält der Tysonit eine große Menge Ce und nur wenig Neodym und noch weniger Praseodym; andererseits gibt ein Ce-Glas eine starke paramagnetische Drehung, während die Drehung eines Praseodymglases und besonders eines Neodymglases schwach ist. Man versteht also, daß die vom Ce herrührende Drehung im Tysonit so vorherrscht, daß die von den übrigen seltenen Erden stammenden Drehungen vernachlässigbar werden.

IV. Durch die erhaltenen Ergebnisse angeregte Fragen.

Wir haben in einer früheren Mitteilung gezeigt, daß das paramagnetische Drehungsvermögen des Tysonits als von einem einzigen paramagnetischen Element stammend angesehen werden kann, woraus sich das Verständnis dafür ergibt, daß seine Abhängigkeit von H/T durch ein einfaches Gesetz dargestellt wird. Das gefundene Gesetz ist von großer Wichtigkeit, denn der hyperbolische Tangens ist das sichere Kennzeichen einer Umklappung des magnetischen Moments. Der Magnetisierungsvorgang ist also für den Spezialfall des Ce^{+++} in diesem Kristall präzisiert. Es bleiben aber noch verschiedene Fragen zu stellen:

Zunächst kann man nach diesem einzigen Beispiel noch nicht sicher sein, daß das $\mathfrak{T}g$-Gesetz allgemein für alle Kristalle gilt; man kann das um so weniger behaupten, als der gefundene Wert, ein Bohrsches Magneton, selbst sehr speziell ist: dies Gesetz kann so einfache Bedingungen fordern, wie sie bei anderen Ionen oder anderen Kristallen nicht erfüllt sind. Es muß auch bemerkt werden, daß das Ce die einfachste der seltenen Erden ist, da dieses Element nur ein neues Elektron in der unvollständigen Schale hat: das magnetische Moment des Ce^{+++}-Ions ist diesem einzelnen Elektron zuzuschreiben.

Der gefundene Wert für das magnetische Moment, das die paramagnetische Drehung des Tysonits bestimmt, ist übrigens sehr überraschend, weil die Magnetisierungsmessungen an Salzen zu einem größeren Wert für das Moment des Ce^{+++}-Ions geführt haben; auf anderem Wege,

Tabelle 5.

Paramagnetische Drehungen einiger Kristalle.

$H = 26{,}73$ Kilogauß. Dicke 1 mm bei gewöhnlicher Temperatur.

Tysonit.

λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π	λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π
$T = 1{,}394^0$ abs.			$T = 1{,}714^0$ abs.		
4259	—	—	4259	2689,8	14,943
5328,5	1547,1	8,595	5328,5	1471,5	8,175
$T = 1{,}95^0$ abs.					
3830,4	3287,7	18,265	4168,7	2514,3	13,968
3864,2	3191,0	17,728	4222,9	2417,6	13,431
3899,1	3094,4	17,191	4282,2	2321,0	12,894
3939,9	2997,7	16,654	4344,8	2224,3	12,357
3979,5	2901,0	16,117	4414,0	2127,6	11,820
4022,4	2804,4	15,580	4486,9	2031,0	11,283
4068,7	2707,7	15,043	4564,3	1934,3	10,746
4116,6	2611,0	14,506	4742,6	1741,0	9,672
$T = 4{,}21^0$ abs.					
3738,5	2333,5	12,964	4900	1046,2	5,812
3800	2208,8	12,271	4950	1019,3	5,663
3850	2117,1	11,761	5000	995,2	5,529
3900	2030,7	11,282	5019,9	986,1	5,478
3958,5	1936,4	10,758	5236,2	879,6	4,887
			5250	874,0	4,855
4021,6	1839,6	10,220	5300	853,5	4,742
4050	1799,6	9,997	5350	833,9	4,633
4100	1732,7	9,626	5400	814,6	4,526
4150	1670,2	9,279	5450	796,2	4,423
4200	1611,5	8,953	5500	778,4	4,325
4250	1556,2	8,646	5550	761,7	4,231
4256,7	1549,3	8,607	5600	745,0	4,139
			5650	729,8	4,054
4300	1502,5	8,347	5665,4	725,8	4,032
4327,5	1475,8	8,199			
			5789,7*	643,7	3,576
4766,7	1130,5	6,281	5916,6*	643,6	3,575
4800	1106,8	6,149	6391,2	536,2	2,979
4850	1075,3	5,974			
$T = 20{,}41^0$ abs.					
3790	546,3	3,035	4015	457,7	2,543
3800	541,8	3,010	4050	445,2	2,473
3850	520,7	2,893	4100	428,2	2,379
3900	500,0	2,778	4150	412,3	2,290
3950	480,6	2,670	4200	398,1	2,212
3970	473,6	2,631	4253	384,8	2,138
3985	468,6	2,603			

* Durch die sehr aktive Bande 5776 Å gestörtes Gebiet.

λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π	λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π
		$T = 20{,}41^0$ abs. Fortsetzung.			
4277	379,4	2,108	5600	185,1	1,028
4300	373,1	2,073	5635	182,6	1,014
4350	360,8	2,004			
4372	356,2	1,979	5839	164,1	0,912
			5850	163,6	0,909
4428	343,5	1,908	5890	161,7	0,898
4450	338,1	1,878	5950	158,4	0,880
4500	327,7	1,821	6000	155,7	0,865
4550	317,7	1,765	6050	153,1	0,851
4600	308,0	1,711	6100	150,7	0,837
4628	302,4	1,680	6150	148,1	0,823
			6210	145,1	0,806
4728	284,9	1,583			
4750	281,2	1,562	6262	142,7	0,793
4800	273,4	1,519	6300	140,8	0,782
4850	266,3	1,479	6350	138,2	0,768
4900	259,5	1,442	6400	135,7	0,754
4950	252,8	1,404	6450	133,2	0,740
4968	250,5	1,392	6500	130,7	0,726
			6550	128,2	0,712
5432	198,6	1,103	6600	125,8	0,699
5450	196,9	1,094	6650	123,6	0,687
5500	192,7	1,071	6657	123,4	0,686
5550	188,8	1,049			
		$T = 77{,}5^0$ abs.			
3883,3	153,7	0,853	6135,0	48,1	0,267
4015,3	136,6	0,759	6186,6	47,0	0,261
4046,6	134,3	0,746			
4215,5	119,1	0,661	6276,8	45,6	0,253
4315,9	111,0	0,616	6328,1	44,8	0,249
4447,4	101,4	0,563	6379,5	43,9	0,244
			6430,8	43,1	0,240
5838,4	53,1	—	6482,2	42,1	0,234
5890 D_2	52,5	—	6535,5	41,2	0,229
5915,8	52,0	—	6572	40,5	0,225
			6597,7	40,3	0,224
5967,4	51,3	0,285	6790,3	37,4	0,208
6018,95	50,2	0,279	6828,8	36,8	0,204
6070,5	49,3	0,274	6854,5	36,5	0,203
		Parisit.			
		$T = 4{,}21^0$ abs.			
4215	821,0	4,561	4750	576,7	3,204
4250	799,6	4,442	4800	560,6	3,115
4300	768,6	4,270	4850	546,2	3,035
4350	741,6	4,120	4900	531,6	2,953
4380	726,9	4,038	4950	518,0	2,878
4500	673,3	3,741	5300	435,4	2,419
4550	652,3	3,624	5350	424,8	2,360

λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π	λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π
		$T = 4{,}21^0$ abs. Fortsetzung.			
5400	414,4	2,302	6100	301,4	1,674
5450	404,8	2,249	6150	294,4	1,636
5500	395,7	2,198	6200	288,2	1,601
5550	386,7	2,148			
5600	378	2,100	6300	276,4	1,535
5650	369,2	2,051	6350	270,7	1,504
			6400	265,2	1,473
6000	314,9	1,749			
6050	307,9	1,710			
		$T = 14{,}10^0$ abs.			
4300	278,4	1,547	4750	206,7	1,148
4350	267,0	1,483	4800	201,0	1,117
4380	260,9	1,450			
			4850	195,5	1,086
4500	239,8	1,331	4900	190,4	1,058
4550	232,3	1,290	4950	185,3	1,029
		$T = 20{,}36^0$ abs.			
4215	219,3	1,218	5400	105,0	0,583
4250	212,9	1,183	5450	103,1	0,573
			5500	101,2	0,562
4300	204,6	1,137	5550	99,5	0,553
4350	197,2	1,096	5600	97,9	0,543
4380	192,9	1,071	5650	96,3	0,535
4500	176,7	0,982	6000	85,5	0,475
4550	170,5	0,947	6050	84,0	0,466
			6100	82,5	0,458
4750	147,7	0,821	6150	81,0	0,450
4800	142,6	0,792	6200	79,6	0,442
4850	138,0	0,767			
4900	133,6	0,742	6300	76,7	0,426
4950	129,6	0,720	6350	75,4	0,419
			6400	74,0	0,411
5300	109,4	0,608	6450	72,7	0,404
5350	107,1	0,595	6500	73,3	0,396
		$T = 77{,}5^0$ abs.			
4215	67,3	0,374	5300	37,2	0,207
4250	65,9	0,366	5350	36,3	0,202
			5400	35,5	0,197
4300	64,0	0,356	5450	34,5	0,192
4350	62,2	0,346	5500	33,7	0,187
4380	61,2	0,340	5550	32,8	0,182
4500	57,0	0,317	5600	31,9	0,177
4550	55,4	0,308	5650	31,1	0,173
4750	49,7	0,276			
4800	48,3	0,268	6000	26,2	0,145
			6050	25,5	0,142
4850	47,0	0,261	6100	24,9	0,138
4900	45,7	0,254	6150	24,4	0,135
4950	44,5	0,247	6200	23,9	0,133

λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π	λ	ϱ in Graden	ϱ in Mehrfachen von π
		$T = 77{,}5^0$ abs. Fortsetzung.			
6300	22,9	0,127	6500	21,2	0,118
6350	22,4	0,124	6550	20,8	0,116
6400	22,0	0,122	6600	20,5	0,114
6450	21,6	0,120			
		Bastnaesit.			
		$T = 4{,}21^0$ abs.			
4380	896,7	4,982	5400	480,5	2,670
			5450	468,0	2,600
4500	829,6	4,609	5500	456,6	2,536
4550	805,0	4,472	5550	445,9	2,477
4600	782,9	4,349	5600	436,3	3,424
4650	761,2	4,229	5650	426,8	2,371
4700	739,4	4,108			
4750	717,8	3,988	5950	377,7	2,098
4800	695,6	3,864	6000	370,3	2,057
			6050	363,2	2,018
4850	674,5	3,747	6100	356,3	1,979
4900	653,8	3,632	6150	349,6	1,942
4950	631,2	3,507	6200	343,2	1,907
			6250	337,2	1,873
5300	508,6	2,825			
5350	493,8	2,743			
		$T = 14{,}17^0$ abs.			
4500	249,4	1,385	4850	190,6	1,059
4550	239,0	1,328	4900	185,7	1,032
4600	229,3	1,274	4950	180,6	1,003
4650	220,1	1,223			
4700	211,8	1,177	5300	148,2	0,823
4750	203,5	1,131	5350	143,2	0,796
4800	197,2	1,095			
		$T = 77{,}5^0$ abs.			
4500	62,2	0,346	5500	34,2	0,190
4550	60,2	0,335	5550	33,2	0,184
4600	58,3	0,324	5600	32,3	0,179
4650	56,6	0,314	5650	31,4	0,174
4700	54,8	0,304			
4750	53,2	0,295	5950	26,5	0,147
4800	51,6	0,286	6000	25,8	0,143
			6050	25,1	0,139
4850	50,1	0,278	6100	24,4	0,136
4900	48,5	0,269	6150	23,8	0,132
4950	47,3	0,263	6200	23,2	0,129
			6250	22,7	0,126
5300	38,5	0,214	6300	22,0	0,122
5350	37,3	0,207	6350	21,5	0,119
5400	36,3	0,202	6400	21,1	0,117
5450	35,2	0,195			

nach spektroskopischen Daten, gibt Hund* 2,14 Bohrsche Magnetonen als Grundzustand, in Übereinstimmung mit magnetischen Messungen. Unser Ergebnis erweckt den Gedanken einer einfachen Umklappung der magnetischen Achse des Elektrons.

Die folgenden Bemerkungen lassen hoffen, daß das vertiefte Studium der magneto-optischen Erscheinungen unsere Kenntnisse über den Vorgang der Magnetisierung stark fördern wird.

Das Drehungsvermögen ist notwendig mit der ungleichen Absorption entgegengesetzt gerichteter zirkularer Schwingungen verbunden; man muß also seine Aufmerksamkeit auf die Absorptionsbanden richten und auf die Asymmetrien in der Intensität für die entgegengesetzten zirkularen Schwingungen. Ebenso wie die Aufspaltung der Spektrallinien in Komponenten durch das Magnetfeld eine elementare Erscheinung des Diamagnetismus ist, ebenso stellen die Intensitätsasymmetrien der zirkular polarisierten Komponenten, wenigstens im größeren Teile der Fälle**, eine elementare Erscheinung des Paramagnetismus dar, die ihn dem Beobachter der Erscheinung (bei tiefsten Temperaturen) so deutlich sichtbar macht, daß der Gedanke der „Umklappung" sich dem Geiste aufdrängt.

Die direkte, nicht mehr nur qualitative, sondern quantitative Untersuchung der ungleichen Absorption der zirkularen Schwingungen entgegengesetzten Sinnes im sichtbaren Spektrum für eine große Zahl von Banden wird mit aller Sicherheit wichtige Ergebnisse liefern.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 857, 1925.

** Die Intensitätsasymmetrien sind manchmal ziemlich komplex, denn man hat gefunden, daß es auch Intensitätsasymmetrien gibt, die mit den Asymmetrien der Lage zusammenhängen (Jean Becquerel, Le Radium **6**, 327, 1909).

Beweis des Ergodensatzes und des *H*-Theorems in der neuen Mechanik.

Von **J. v. Neumann** in Berlin.

(Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Es wird gezeigt, wie der scheinbare Widerspruch zwischen dem makroskopischen Ansatz des Phasenraumes und dem Bestehen von Unbestimmtheitsrelationen aufzulösen ist. Danach werden die hauptsächlichsten Begriffsbildungen der statistischen Mechanik quantenmechanisch umgedeutet, der Ergodensatz und das *H*-Theorem formuliert und (ohne „Unordnungsannahmen") bewiesen. Es folgt eine Diskussion des physikalischen Sinnes der ihren Gültigkeitsbereich festlegenden mathematischen Bedingungen.

Einleitung.

1. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Klärung der Beziehungen von makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung komplizierter Systeme, d. h. die Diskussion der Frage, wie es kommt, daß die bekannten thermodynamischen Methoden der statistischen Mechanik es ermöglichen, über mangelhaft (d. h. nur makroskopisch) bekannte Systeme meistens richtige Aussagen zu machen. Insbesondere: wie erstens das eigentümliche, irreversibel scheinende Verhalten der Entropie zustande kommt, und warum zweitens die statistischen Eigenschaften der (fiktiven) mikrokanonischen Gesamtheit für das mangelhaft bekannte (wirkliche) System unterstellt werden dürfen†. Und zwar sollen diese Fragen mit den Mitteln der Quantenmechanik angegriffen werden.

In der klassischen Mechanik haben bekanntlich diese Fragen zur Ausbildung von zwei ausgedehnten theoretischen Systemen geführt: der Boltzmannschen und der Gibbsschen statistischen Mechanik. Eine endgültige und befriedigende Lösung konnte die erstere nicht geben, weil sie wesentlichen Gebrauch von sogenannten Unordnungsannahmen machen mußte — und gerade das Wesen dieser „Unordnung" zu erfassen, ist das eigentliche Problem††. Die letztere wäre ihrem Ansatz nach hierzu wohl geeignet gewesen: indessen führte sie auf ein beim damaligen wie

† Wir denken an abgeschlossene und isolierte Systeme. Für ein System, das mit einem großen Wärmereservoir kommuniziert, ist bekanntlich die sogenannte kanonische Gesamtheit charakteristisch. Doch ist dieser Fall mit den Methoden der statistischen Mechanik mühelos auf den ersteren zurückführbar, indem man das Wärmereservoir zum System hinzunimmt.

†† Vgl. (auch für das Folgende) die kritische Diskussion dieser Verhältnisse durch P. und T. Ehrenfest, Enzykl. d. Math. Wiss., Bd. IV, 4. D. (Art. 32), ferner Phys. ZS. 8, 1907.

beim heutigen Stande der Wissenschaft absolut unbezwingbares mathematisches Problem — das sogenannte quasi-Ergodenproblem. Bloß bei Annahme der Richtigkeit des betreffenden mathematischen Satzes führt so die Gibbssche Theorie ans Ziel.

Nun zeichnet sich in allgemein prinzipiellen Fragen die neue Quantenmechanik vor der klassischen Mechanik durch ganz außergewöhnliche Einfachheit aus†, diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß wir in der Quantenmechanik, wenn wir den Gibbsschen Weg verfolgen, mit relativ einfachen mathematischen Mitteln das Ziel erreichen können. So wird es im folgenden möglich sein, Ergodensatz und H-Theorem (das sind die zwei weiter oben genannten Fragestellungen) frei von allen Unordnungsannahmen zu beweisen. Ehe wir aber von diesen ausführlicher sprechen, sei noch einiges über den Begriff des Makroskopischen in der Quantenmechanik gesagt.

2. Die prinzipielle Schwierigkeit des quantenmechanischen Wiederaufbaues der Gibbsschen Theorie ist, daß diese das Hilfsmittel des „Phasenraumes" — das ist bei einem System von f Freiheitsgraden der von den f Koordinaten $q_1, \ldots, q_f$ und deren f Impulsen $p_1, \ldots, p_f$ beschriebene $2f$-dimensionale Raum — nicht entbehren kann: alle für diese Theorie wichtigen Begriffe (Energieflächen, Phasenzellen, mikrokanonische und kanonische Gesamtheiten usw.) sind in ihm definiert. Derselbe kann in der Quantenmechanik aber gar nicht gebildet werden, da eine Koordinate q_k und ihr Impuls p_k nie gleichzeitig meßbar sind, vielmehr zwischen ihren wahrscheinlichen Fehlern (Streuungen) Δq_k und Δp_k stets die Unbestimmtheitsrelation $\Delta q_k . \Delta p_k \geqq \frac{h}{4\pi}$ besteht††. Ferner ist es unmöglich, für einen Zustand des Systems zwei Intervalle I, J anzugeben, so daß q_k gewiß in I und p_k gewiß in J liegt (auch dann nicht, wenn ihre Längen ein viel größeres Produkt als $\frac{h}{4\pi}$ haben!†††) — also ist nicht

---

† Bei vielen speziellen Problemen ist es freilich umgekehrt.

†† Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, Heft 3/4, 1927, sowie N. Bohr, Naturwissenschaften **16**, Heft 15, 1928. Über die Grenze $h/4\pi$ siehe z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig 1928, S. 272.

††† Das heißt, wenn die Wellenfunktion $\varphi(q_1, \ldots, q_f)$ für alle Werte von q_k außerhalb eines endlichen Intervalls I verschwindet, so müssen ihre Fourierkoeffizienten (wir entwickeln

$$\varphi(q_1, \ldots, q_f) = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} c(p_1, \ldots, p_f)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(p_1 q_1 + \cdots + p_f q_f}\, dp_1 \ldots dp_f)$$

$c(p_1 \ldots p_f)$ für beliebig große p_k immer wieder $\neq 0$ werden.

nur der kontinuierliche Phasenraum, sondern auch eine diskrete Zelleneinteilung desselben unsinnig! Trotzdem ist es offenbar sachlich richtig, daß bei makroskopischen Messungen Koordinaten und Impulse gleichzeitig gemessen werden — und zwar hat man die Vorstellung, daß dies durch die Ungenauigkeit der makroskopischen Messungen ermöglicht wird, die viel größer ist, als daß eine Kollision mit den Unbestimmtheitsrelationen zu befürchten wäre. Wie sind diese beiden widersprechenden Feststellungen miteinander in Einklang zu bringen?

Wir glauben, daß die folgende Interpretation die richtige ist: Bei einer makroskopischen gleichzeitigen Messung von Koordinate und Impuls (oder zwei anderen, quantenmechanisch nicht gleichzeitig meßbaren Größen) werden wirklich zwei physikalische Größen gleichzeitig und genau gemessen, nur sind diese nicht genau Koordinate und Impuls. Es sind etwa die Stellungen von zwei Zeigern oder die Lagen von zwei Schwärzungen photographischer Platten† — nichts hindert uns, diese gleichzeitig und beliebig genau auszumessen, nur ist ihre Kopplung mit den wirklich interessierenden physikalischen Größen (q_k und p_k) etwas lose, und zwar ist für die naturgesetzlich notwendige Unschärfe dieser Kopplung gerade die Ungenauigkeitsrelation maßgebend (vgl. Fußnote ††, S. 31).

Mathematisch formuliert: Die Quantenmechanik ordnet den Größen q_k und p_k die bekannten Operatoren $\mathfrak{Q}_k = q_k \ldots$ und $\mathfrak{P}_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}\ldots$ zu††, deren Unvertauschbarkeit ($\mathfrak{Q}_k\mathfrak{P}_k \neq \mathfrak{P}_k\mathfrak{Q}_k$, die Differenz ist bekanntlich $\frac{h}{2\pi i}\mathbf{1}$) der nicht gleichzeitigen Meßbarkeit dieser Größen entspricht†††. Wir nehmen nun an, daß zwei andere, vertauschbare Operatoren $\mathfrak{Q}'_k$, $\mathfrak{P}'_k$ existieren, die sich von $\mathfrak{Q}_k$ bzw. $\mathfrak{P}_k$ nur wenig unterscheiden,

† Man denke sich etwa Koordinate und Impuls eines Teilchens im Sinne der Zitate von Fußnote ††, S. 31 so gemessen: dasselbe wird einerseits durch ein auf seinen ungefähren Ort fokussiertes Lichtbündel beleuchtet und dessen Streulicht photographiert (Koordinate), und andererseits durch ein ziemlich monochromatisches und planparalleles Lichtbündel, bei dem das reflektierte Licht nach Passieren eines Prismas (zur Feststellung der Wellenlänge) photographiert wird (Impuls). Natürlich müssen die Genauigkeitsverhältnisse der Unbestimmtheitsrelationen eingehalten werden. So gewinnt man auf zwei Platten zwei, Koordinate und Impuls mit der genannten Genauigkeit festlegende, Schwärzungen.

†† Vgl. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 8, 1926.

††† Vgl. P. Dirac, Proc. Roy. Soc. **113**, 1927 und W. Heisenberg, l. c. Fußnote ††, S. 31.

und zwar gerade so wenig, daß für die bzw. Abweichungen zwei Zahlen, ΔQ_k und ΔP_k, das Maß sind, deren Produkt das $\frac{h}{4\pi}$ der Unbestimmtheitsrelation nicht wesentlich übertrifft. (Kleiner kann es wegen $P_k Q_k - Q_k P_k = \frac{h}{4\pi i} 1$, $Q'_k P'_k - P'_k Q'_k = 0$ natürlich nicht werden!) Eine etwas andere, aber, wie man sich leicht überlegt, dasselbe leistende Formulierung entsteht, wenn man folgendes beachtet: Die vertauschbaren Operatoren Q'_k, P'_k müssen ein vollständiges Orthogonalsystem gemeinsamer Eigenfunktionen besitzen†, es heiße φ_1, φ_2, ... Von diesem ist dann zu verlangen: in jedem Zustande φ_n ist die Streuung von Q_k und P_k kleiner als ΔQ_k bzw. ΔP_k $\left(\text{und dabei } \Delta Q_k . \Delta P_k \sim \frac{h}{4\pi}\right)$. Dann gibt uns eine gleichzeitige Messung von Q'_k, P'_k, nach der ein Zustand φ_n eintreten muß, wirklich eine gleichzeitige Auskunft über Q_k und P_k. Übrigens genügt es, das vollständige Orthogonalsystem φ_1, φ_2, ... mit der obigen Eigenschaft aufzusuchen: Q'_k, P'_k können dann sofort aufgestellt werden — es genügt ja, ihre bzw. Eigenwerte in den Zuständen φ_n ($n = 1, 2, \ldots$) anzugeben, und diese wählt man zweckmäßig gleich den Erwartungswerten von Q_k bzw. P_k im Zustande φ_n††.

Diese sachlich plausible Annahme können wir nun mathematisch bestätigen: zu irgend zwei positiven Zahlen ε, η mit $\varepsilon \eta = C \cdot \frac{h}{4\pi}$ (C ist eine Konstante, vgl. dazu Fußnote †††), gibt es ein vollständiges Orthogonalsystem φ_1, φ_2, ..., so daß in jedem Zustande φ_n die Streuungen von Q_k und P_k kleiner als ε bzw. η sind†††. Die Angabe der φ_n und der Nachweis ihrer Eigenschaften führen auf etwas umständliche

---

† Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß die wirklich gemessenen Größen $Q'_k P'_k$ nur Punktspektra haben, was wohl zutrifft, wenn nur ein endliches Volumen zur Verfügung steht. Die Existenz des gemeinsamen Eigenfunktionensystems ist dann genau so zu beweisen wie bei gewöhnlichen (endlichvieldimensionalen) Matrizen. Vgl. hierzu Frobenius, J. f. Math. 84, 1877, Hellinger und Toeplitz, Enzykl. d. Math. Wiss., Bd. II, C. 13, (Art. 41).

†† D.i. $\int_{-\infty}^{\infty} q_k |\varphi_n(q_1 \cdots q_f)|^2 \, dq_1 \ldots dq_f$ u. $\frac{h}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi q'_k(q_1 \cdots q_f) \varphi^*(q_1 \cdots q_f) \, dq_1 \ldots dq_f$.

††† Wie man sieht, wäre $C \approx 1$ die ideale Abschätzung (die alle von der Unbestimmtheitsrelation noch freigelassenen Möglichkeiten ausnutzt). Dem Verfasser gelang es nur, $C < 3{,}600$ zu errechnen, da aber $\frac{h}{4\pi}$ in makroskopischen (CGS-)Einheiten $\approx 10^{-28}$ beträgt, ist auch dies unbedeutend.

Rechnungen†, auf deren Wiedergabe wir hier, da das prinzipiell wichtige durch das bisher Gesagte wohl genügend geklärt ist, verzichten.

Wir machen also über das Wesen des makroskopischen Messens die Annahme, daß dabei lauter gleichzeitig meßbare Größen (mit untereinander vertauschbaren Operatoren) gemessen werden, die mit den einfachen und nicht gleichzeitig meßbaren physikalischen Größen (Koordinaten, Impulse usw.) nur so genau gekoppelt sind, als es die Ungenauigkeitsrelationen erlauben. Wie dies im Detail durchgeführt wird, soll im weiteren Verlaufe der Arbeit gezeigt werden.

3. Über den formalen Apparat der Quantenmechanik im allgemeinen sei folgendes gesagt. Die Zustände eines Systems werden bekanntlich durch die komplexen, in seinem „Zustandsraume" — das ist der von den f Koordinaten $q_1, \ldots, q_f$ beschriebene f-dimensionale Raum — definierten Funktionen $\varphi = \varphi(q_1, \ldots, q_f)$ (die sogenannten Wellenfunktionen) charakterisiert, die physikalischen Größen aber durch die Hermiteschen Operatoren $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \ldots$††. Die wichtigsten Operationen mit diesen sind: das „innere Produkt"

$$(\varphi, \psi) = \int \ldots \int \varphi(q_1 \ldots q_f)\, \psi(q_1 \ldots q_f)^*\, dq_1 \ldots dq_f$$

(mit * bezeichnen wir die Komplexkonjugierte) und der „absolute Betrag"

$$|\varphi| = \sqrt{(\varphi, \varphi)} = \sqrt{\int \ldots \int |\varphi(q_1 \ldots q_f)|^2 dq_1 \ldots dq_f}\,\dagger\dagger\dagger.$$

Die einfachste Beschreibung des Zustandes mit Hilfe der Wellenfunktion φ erfolgt so: der Erwartungswert der Größe $\mathfrak{A}$ ist im Zustande φ gleich $(\mathfrak{A}\varphi, \varphi)$. Die Angabe aller Erwartungswerte involviert, da gleichzeitig

---

† Man muß die von Heisenberg, l. c. Fußnote ††, S. 31, benutzten Wellenpakete $e^{-\frac{1}{4\Theta^2}q^2 + \left(\frac{a}{2\Theta^2} + \frac{2\pi i}{h} b\right) q}$ — wir schreiben q für q_k und lassen die übrigen $q_1, \ldots, q_f$ fort, im obigen Zustande haben $\mathfrak{Q} = q \ldots$ und $\mathfrak{P} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q} \ldots$ die Mittel a bzw. b und die Streuungsquadrate Θ^2 bzw. $\left(\frac{h}{4\pi\Theta}\right)^2$ — mit $a = \sqrt{\frac{4\pi}{C}}\,\varepsilon \cdot i$, $b = \sqrt{\frac{4\pi}{C}}\,\eta \cdot j = \sqrt{\frac{C}{4\pi}}\frac{h}{\varepsilon} \cdot j$, $\Theta = \frac{1}{\sqrt{C}}\,\varepsilon$ verwenden, wo $i, j = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ ist. Die so entstehenden Funktionen sind in irgend einer Reihenfolge als Folge zu schreiben und dann nach E. Schmidt (Math. Ann. **63**, 1907) zu „orthogonalisieren". Dann hat man die gewünschten $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$

†† In der im folgenden zu benutzenden Bezeichnungsweise und Methode schließen wir uns an die Arbeit des Verfassers in den Gött. Nachr. vom 11. Nov. 1927, S. 245—272 an. Alles für die gegenwärtigen Zwecke Erforderliche soll aber im folgenden zusammengestellt werden.

††† Der Kalkül mit diesen wird z. B. in einer Arbeit des Verfassers in den Gött. Nachr. vom 20. Mai 1927, S. 1—57 skizziert.

auch die Erwartungswerte aller Potenzen bekannt sind (d. h. die sogenannten höheren Momente der Wahrscheinlichkeitsverteilung), die Kenntnis der ganzen Wahrscheinlichkeitsverteilung einer jeden Größe — also eine vollständige statistische Kennzeichnung des Systems†.

Wir brauchen noch die Statistik der Größen im System, wenn nicht ein Zustand φ vorliegt, sondern mehrere Zustände φ_1, φ_2, ... mit den bzw. Wahrscheinlichkeiten w_1, w_2, ... da sind. Dann ist der Erwartungswert von $\mathfrak{A}$ offenbar gleich $\sum_n w_n (\mathfrak{A}\varphi_n, \varphi_n)$, was man vorteilhaft anders schreibt. Man beschreibe nämlich in irgend einem vollständigen Orthogonalsystem $\mathfrak{A}$ durch eine Matrix $a_{\mu\nu}$ und die φ_n durch Vektoren x_μ^n $(\mu, \nu = 1, 2, \ldots)$††. Dann ist

$$\sum_n w_n (\mathfrak{A}\varphi_n, \varphi_n) = \sum_n w_n \sum_{\mu,\nu} a_{\mu\nu} x_\mu^{n*} x_\nu^n = \sum_{\mu,\nu} a_{\mu\nu} \Big[\sum_n w_n x_\nu^n x_\mu^{n*} \Big],$$

also wenn $\mathfrak{U}$ der Operator mit der Matrix $\sum_n w_n x_\mu^n x_\nu^{n*}$ ist, ist dies die Spur von $\mathfrak{A}\mathfrak{U}$†††. Somit ist das statistische Verhalten des obigen Gemisches mehrerer Zustände durch den Operator $\mathfrak{U}$ gekennzeichnet, und zwar auf Grund der Regel: Erwartungswert von $\mathfrak{A}$ gleich $Sp(\mathfrak{A}\mathfrak{U})$. Wir nennen $\mathfrak{U}$ den statistischen Operator des Gemisches, wie man sieht, genügt er, um dasselbe zu beschreiben, und es ist unnötig, die einzelnen Zustände anzugeben, aus denen es zusammengesetzt wurde.

Es ist übrigens praktisch, für den Operator mit der Matrix $x_\mu x_\nu^*$ (x_μ sei der Vektor der Wellenfunktion φ) ein eigenes Zeichen einzuführen: $\mathfrak{P}_\varphi$. Man verifiziert leicht die andere Definition: $\mathfrak{P}_\varphi f = (f, \varphi) \cdot \varphi$ (f irgend eine andere Wellenfunktion). Dann ist $\mathfrak{U} = \sum_n w_n \mathfrak{P}_{\varphi_n}$, insbesondere ist $\mathfrak{P}_\varphi$ der statistische Operator des Zustandes φ selbst.

4. Nun können wir die (quantenmechanische) Formulierung des Ergodensatzes in Angriff nehmen. Und zwar diskutieren wir zunächst zwei Ansätze, die das eigentliche Problem nicht lösen, aber doch, wie wir glauben, die bestehenden Verhältnisse klarer und durchsichtiger machen.

Die klassische Formulierung des Ergodensatzes (genauer: des quasi-Ergodensatzes) lautet so: Der Systempunkt im Phasenraume kommt im Laufe seiner (aus den Differentialgleichungen der Mechanik zu bestimmenden)

---

† Vgl. Dirac, l. c. Fußnote †††, S. 32, ferner des Verfassers, l. c. Fußnote ††, S. 34.

†† Vgl. l. c. Fußnote †††, S. 34.

††† Vgl. l. c. Fußnote ††, S. 34, ferner Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc., 29. Okt. 1928. Die Spur ist die Summe der Diagonalelemente der Matrix; da sie eine Unitärinvariante ist, darf man von der Spur eines Operators schlechthin reden, ohne Auszeichnung eines vollständigen Orthogonalsystems.

Bewegung jedem Punkte seiner Energiefläche beliebig nahe — und zwar ist die Zeit, die er in irgend einem Gebiet derselben im Mittel langer Zeiten verbringt, dem Inhalt dieses Gebietes† proportional. Somit sind bei einem gegebenen Zustande die statistischen Eigenschaften der Zeitgesamtheit (welche dadurch entsteht, daß jede Größe über alle Zeiten gemittelt wird) identisch mit jenen seiner mikrokanonischen Gesamtheit. Diese letztere ist das Gemisch aller Systempunkte der Energiefläche, wobei Flächenstücke gleichen Inhalts (vgl. unten Fußnote †) dasselbe Gewicht haben.

In der Quantenmechanik sei nun H der Energieoperator, $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ seine Eigenfunktionen††, $W_1, W_2, \ldots$ die bzw. Eigenwerte. Ein Zustand $\psi = \sum_n a_n \cdot \varphi_n$ entwickelt sich im Laufe der Zeiten t ($\gtrless 0$) im Sinne der zeitabhängigen Schrödingerschen Differentialgleichung zu $\psi_t = \sum_n a_n e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \cdot \varphi_n = \sum_n a_n(t) \cdot \varphi_n$. Hier ist nun zunächst der Begriff der Energiefläche etwas näher zu analysieren. Im Laufe der Zeit bleiben nämlich alle $|a_n(t)|^2 = |a_n|^2$ konstant, nicht nur der Erwartungswert der Energie $(H\psi_t, \psi_t) = \sum_n |a_n(t)|^2 W_n$. Da die $|a_n(t)|^2$ die ganze Energiestatistik kennzeichnen†††, können wir also sagen: der Erhaltungssatz der Energie der klassischen Mechanik überträgt sich in die Quantenmechanik nicht in der Form einer bloßen Erhaltung des Energiemittelwertes, sondern in der der Erhaltung der ganzen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie. Würden wir nun die quantenmechanische „Energiefläche" naheliegenderweise durch $\sum_n |a_n|^2 W_n = \text{Konst.}$ definieren, so könnte von einer Gültigkeit des Ergodensatzes keine Rede sein — es existieren ja die unendlich vielen „Integrale der Bewegung" $|a_1|^2, |a_2|^2, \ldots$ Vielmehr ist sie durch $|a_1|^2 = \text{Konst}_1$,

† Als Inhalt ist bekanntlich hier nicht der $2f$-1-dimensionale Flächeninhalt des fraglichen Energieflächenstücks anzusehen, sondern das $2f$-dimensionale Volumen eines benachbarten Streifens von Energieflächen. Das heißt, das Integral des reziproken Gradienten der Energie über das genannte Flächenstück. — Auf den wesentlichen (und vielfach verkannten) Unterschied der zwei Hälften der Formulierung des quasi-Ergodensatzes im Text wiesen P. und T. Ehrenfest hin (l. c. Fußnote ††, S. 30): die zweite ist unumgänglich notwendig zur Fundierung der statistischen Mechanik von Gibbs.

†† Genauer: ein aus diesen gebildetes vollständiges Orthogonalsystem — ein Koordinatensystem, in welchem H diagonal ist. (Wir nehmen an, daß kein Streckenspektrum da ist.)

††† Zum Beispiel weil sie nach $(H^k \psi_t, \psi_t) = \sum_n |a_n(t)|^2 W_n^k$ die Erwartungswerte aller Potenzen der Energie, d. h. alle Momente ihrer Statistik bestimmen.

$|a_2|^2 = \text{Konst}_2$, ... zu beschreiben. So entsteht die Frage: Sei $a_n = r_n \cdot e^{i\alpha_n}$ ($r_n \geqq 0$, $0 \leqq \alpha_n < 2\pi$), dann besteht die Energiefläche aus allen $\psi' = \sum_n a'_n \cdot \varphi_n$ mit $a'_n = r_n \cdot e^{i\alpha'_n}$ ($0 \leqq \alpha'_n < 2\pi$), kommen nun die $a_n(t) = r_n \cdot e^{i\left(\frac{2\pi}{h} W_n t + \alpha_n\right)}$ allen a'_n beliebig nahe, d. h. die $\frac{2\pi}{h} W_n t + \alpha_n$ den α'_n (natürlich mod 2π, und zwar für alle $n = 1, 2, \ldots$), und wie lang sind die „relativen Verweilzeiten" in gegebenen α'_n-Intervallen? Wir können auch so fragen: Wird $\frac{W_n}{h} t$ jedem beliebigen System $\frac{\alpha'_n - \alpha_n}{2\pi}$ (mod 1, für alle $n = 1, 2, \ldots$) für geeignetes t beliebig nahe kommen, und wie sind die relativen Verweilzeiten? Nach Sätzen von Kronecker ist für das erstere die ganzzahlig-lineare Unabhängigkeit der $\frac{W_n}{h}$ voneinander notwendig und hinreichend, d. h. die Bedingung, daß keine Relation $x_1 \frac{W_1}{h} + \cdots + x_n \frac{W_n}{h} = 0$ (n beliebig groß, aber endlich; $x_1, \ldots, x_n$ ganzzahlig) besteht, außer für $x_1 = \cdots = x_n = 0$†. Aus weitergehenden Sätzen von Weyl folgt, daß in diesem Falle auch die Verweilzeiten richtig sind, nämlich den Produkten der Intervallängen proportional††. In dieser Formulierung kommt also der Ergodensatz darauf heraus, daß zwischen den Termen $\frac{W_n}{h}$ des Systems keine Resonanzen bestehen†††.

Eigentlich haben wir aber etwas zu viel verlangt: denn der wahre, in allen Anwendungen wesentliche Kern des Ergodensatzes ist, wie wir weiter oben erwähnten, die Übereinstimmung der Zeitgesamtheit und der mikrokanonischen Gesamtheit — und nicht die Frage, welche Reise der

---

† Vgl. Kronecker, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1884, S. 1071—1080, 1179—1193, 1271—1299.

†† Vgl. Weyl, Math. Ann. 77, 1915.

††† Es mag befremden, daß die $\frac{W_n}{h}$ und nicht die $\frac{W_m - W_n}{h}$ eingehen, doch liegt dies an einer Ungenauigkeit unserer Betrachtung. Ein konstanter Faktor (vom Betrage 1) ist nämlich in der Wellenfunktion ψ sinnlos (z. B. fällt er aus dem statistischen Operator P_ψ heraus), daher sollten wir das, was wir von den Phasen $\frac{2\pi}{h} W_n t + \alpha_n$ verlangten, eigentlich nur ihren Differenzen vorschreiben — etwa den $\frac{2\pi}{h}(W_n - W_1) t + (\alpha_n - \alpha_1)$ ($n = 2, 3, \ldots$). Dann bekommen wir wieder die Bedingungen des Textes, aber für die Eigenfrequenzen $\frac{W_n - W_1}{h}$ ($n = 2, 3, \ldots$).

Systempunkt auf der Energiefläche macht. Wie wir aus **3.** wissen, ist aber hierzu nur das Übereinstimmen der statistischen Operatoren dieser zwei Gesamtheiten nötig (ihre „wirkliche" Zusammensetzung aus Wellenfunktionen ist darüber hinausgehend unfeststellbar).

Nun hat ψ_t den statistischen Operator P_{ψ_t}, es gilt, dies einmal (bei festen α_n) über alle t zu mitteln (Zeitgesamtheit), und dann für $t = 0$ über alle α_n (wir schreiben α_n statt α_n', das ist die mikrokanonische Gesamtheit). Wir schreiben P_{ψ_t} als Matrix im Koordinatensystem $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$, wegen $\psi_t = \sum_n r_n e^{i\left(\frac{2\pi}{h} W_n t + \alpha_n\right)} \cdot \varphi_n$ ist seine m, n-Komponente gleich $r_m r_n e^{i\left(\frac{2\pi}{h}(W_m - W_n)t + (\alpha_m - \alpha_n)\right)}$. Wird dies über alle α_l gemittelt, so ergibt sich für $m \neq n$ 0 und für $m = n$ r_m^2. Damit beim Mitteln über t dasselbe herauskommt, muß für $m \neq n$ $\frac{2\pi}{h}(W_m - W_n) \neq 0$ sein, d. h. $W_m \neq W_n$. Das heißt: es dürfen keine Entartungen bestehen (eine viel schwächere Bedingung als die vorige!).

Damit wäre der Ergodensatz in einem scheinbar befriedigenden Umfange bewiesen. Trotzdem kann uns dieses Resultat nicht zufriedenstellen, denn es ist darin von der Rolle des Makroskopischen noch nicht die Rede gewesen. Wir hatten es ja nur mit vollständig genau bekannten Systemen operiert, so war z. B. die Energiefläche durch die exakte Angabe aller $|a_n|^2$ beschrieben. Um an die mangelhaft bekannten Systeme der statistischen Mechanik heranzukommen, müssen wir also unsere Fragestellung noch weiter abändern†.

5. Diese Änderung muß in erster Linie darin bestehen, daß wir den Begriff der Energiefläche makroskopisch umdeuten, d. h. die mikrokanonische Gesamtheit zu einer Zusammenfassung aller Zustände erweitern, deren Energiestatistik makroskopisch sich nicht von derjenigen des gegebenen Zustandes unterscheiden läßt. Unter solchen Umständen ist dann die Übereinstimmung von zeitlichem und mikroskopischem Mittel auch nur für makroskopische Größen zu verlangen. Diesen Abschwächungen steht aber eine wesentliche Verschärfung gegenüber, die erst durch die makroskopische Betrachtungsweise ermöglicht wird. Wir werden nämlich zeigen, daß für jeden Zustand des Systems der Wert einer

† Daß der soeben bewiesene Satz nicht der richtige Ergodensatz sein kann, erkennt man auch daran, daß seine Prämisse (unentartete Energie) zu schwach ist: für ein bekanntes Gegenbeispiel gegen den klassischen Ergodensatz trifft dieselbe noch zu! Vgl. **III.**, **3.**

jeden (makroskopisch meßbaren) Größe nicht nur sein mikrokanonisches Mittel zum Zeitmittel hat, sondern auch wenig streut, d. h. die Zeitpunkte, in denen der Wert vom Mittel nicht wenig abweicht, sind sehr selten.

Es ist nützlich, dies mit den entsprechenden Überlegungen der klassischen Theorie zu vergleichen. Dort wird der genannte, der Legitimierung der statistisch-mechanischen Methoden gleichkommende Satz folgendermaßen in zwei Schritte zerlegt: zuerst ist zu zeigen, daß für jede Größe die zeitliche Statistik mit der mikrokanonischen zusammenfällt, und dann, daß für die sogenannten makroskopischen Größen die letztere wenig streut. Die erste Behauptung ist eben der heute unbeweisbare klassische quasi-Ergodensatz, die zweite dagegen ist leicht durch abzählend-kombinatorische Betrachtungen beweisbar†. Was wir dagegen als Ergodensatz bezeichnen wollen, ist, wie gesagt, die obige Folgerung aus beiden.

Die genauere Diskussion wird im Laufe dieser Arbeit erfolgen, hier sei nur auf die zwei folgenden Umstände hingewiesen: Erstens wird bei unserer Formulierung des Ergodensatzes verlangt werden, daß das oben skizzierte zeitliche Verhalten wirklich für jeden Anfangszustand des Systems (für jedes ψ) vorliegt, ohne Ausnahme (klassisch hätte man Ausnahmen in weniger dimensionalen Teilen der Energiefläche wohl zugelassen). Zweitens sei hervorgehoben, daß ein wirklicher Zustand, denn mit solchem rechnen wir, eine Wellenfunktion ist, d. h. etwas Mikroskopisches — hier makroskopisch vorzugehen, hieße Unordnungsannahmen einführen, und gerade das wollen wir unbedingt vermeiden. Dasselbe gilt für den Energieoperator, der in der Schrödingerschen zeitabhängigen Differentialgleichung auftritt††, auch dieser muß exakt (mikroskopisch) berücksichtigt werden. (Anders natürlich bei der Bildung der Energieflächen, wie wir später diskutieren werden.) Wir gehen nun dazu über, einiges über die Bedingungen zu sagen, die sich für die Gültigkeit des Ergodensatzes als notwendig erweisen werden.

6. Sie zerfallen in zwei Gruppen, erstens solche über den (mikroskopischen) Energieoperator H, zweitens solche, die sich auf die Einteilung der (makroskopischen) Energieflächen in Phasenzellen und auf die Größe der letzteren beziehen. (Was quantenmechanisch unter Energieflächen, Phasenzellen und anderen Gebilden im Phasenraume zu verstehen ist, werden wir noch genau festlegen; vorläufig genüge es, wenn wir mit

† Vgl. insbesondere l. c. Fußnote ††, S. 30.

†† Sie lautet $\frac{\partial}{\partial t}\psi_t = \frac{2\pi i}{h} H\psi_t$; in **4.** verwendeten wir ihre explizite Lösung.

diesen Begriffen so operieren, wie es in der vorquantenmechanischen Theorie üblich war. Unter Phasenzellen insbesondere verstehen wir diejenige Einteilung des Phasenraumes, die mit Hilfe makroskopischer Messungen vollzogen werden kann.)

Bezüglich der Energie wird sich ergeben: die Termdifferenzen (Eigenschwindungen) müssen voneinander verschieden sein, und ebenso die Terme (unentartet!) — d. h. wenn $W_1, W_2 \ldots$ die Eigenwerte sind: alle $W_m - W_n$ $(m \neq n)$ sind voneinander verschieden und ebenso alle W_n. (Seltene Ausnahmen sind sogar zulässig!) Wie man sieht, liegt diese Bedingung bezüglich ihrer Stärke zwischen den zwei in **4.** gefundenen. Daß sie vernünftig ist, insbesondere gerade durch die klassischen Gegenbeispiele gegen den Ergodensatz verletzt wird (ideales Gas ohne Stöße, Strahlungshohlraum ohne Absorption), und durch die bekannten (aber nur heuristisch als wirksam bestätigten) Gegenmaßregeln wieder gültig wird (Einführung von Stößen bzw. Absorptionen und Emissionen), davon werden wir uns im Abschnitt **III. 3.** dieser Arbeit überzeugen.

Über die Größe der Phasenzellen aber ergibt sich im wesentlichen folgendes: die Zahl der Zustände (Quantenbahnen) in jeder Phasenzelle muß nicht nur sehr groß sein, sondern im Mittel auch recht groß im Verhältnis zur Zahl von Phasenzellen auf ihrer Energiefläche. Die eingehendere Deutung dieser Bedingung sei den späteren Ausführungen in dieser Arbeit vorbehalten, hier wollen wir nur auf folgendes hinweisen: wenn wir den Grenzübergang $h \to 0$ vornehmen (also die Quantenmechanik der klassischen nähern), aber an der makroskopischen Meßtechnik nichts ändern, so nimmt die erstere Zahl unbeschränkt zu, während die letztere konstant ist — unsere Bedingung ist also immer besser erfüllt. Ihre Gültigkeit ist also allenfalls sichergestellt, wenn die makroskopische Meßtechnik viel zu grob ist, um an die Quanteneffekte heranzureichen (dann ist h praktisch 0).

Es bleibt noch übrig, das H-Theorem (das wir auch beweisen werden) zu formulieren. Wir können jedem Zustand ψ auf naheliegende Weise eine Entropie zuordnen, ebenso seiner mikrokanonischen Gesamtheit†, und dann die zeitlichen Variationen der ersteren verfolgen und sie mit der letzteren vergleichen (dieselbe ist, wie man leicht zeigt, stets $\geqq$ als die erstere). Wie in der klassischen Mechanik, so kann auch hier von einem ständigen Zunehmen der Entropie keine Rede sein und ebensowenig

† Vgl. das Ende von **I., 3.**, wo auch Näheres über das Verhältnis dieser Entropie zu der vom Verfasser in den Gött. Nachr. vom 11. November 1927, S. 273—291 definierten gesagt wird.

von einem vorwiegend positivem Vorzeichen ihrer Ableitung (oder eines Differenzenquotienten): der Umkehr- und der Wiederkehreinwand gelten hier wie dort. Im Sinne der P. und T. Ehrenfestschen Diskussion dieser Verhältnisse (vgl. l. c. Fußnote ††, S. 30) sehen wir vielmehr folgendes als wesentliche Aussage des H-Theorems an: das Zeitmittel der Entropie von ψ_t unterscheidet sich nur um weniges von der Entropie der mikrokanonischen Gesamtheit — und da letztere eine obere Schranke für die erstere ist, bedeutet dies, daß dieselbe durch die Entropie von ψ_t überhaupt nur selten um mehr als weniges unterschritten wird.

Wir werden sehen, daß das H-Theorem unter den gleichen Umständen gilt wie der Ergodensatz.

Zusammenfassend können wir also dieses sagen: In der Quantenmechanik sind Ergodensatz und H-Theorem in aller Strenge und ohne Unordnungsannahmen beweisbar, und damit ist die Anwendbarkeit der statistisch-mechanischen Methoden auf die Thermodynamik ohne Heranziehung irgendwelcher weiteren Hypothesen sichergestellt†. Dies ist natürlich ohne weiteres damit vereinbar, daß auch die der Quantenmechanik zugrunde liegende zeitabhängige Schrödingersche Gleichung genau wie die Differentialgleichungen der klassischen Mechanik die Umkehr- und die Wiederkehreigenschaft hat†, also niemals allein zur Erklärung irreversibler Vorgänge genügen kann††.

7. Es möge noch das Verhältnis dieser Arbeit zu anderen quantenmechanischen Untersuchungen über statistisch-mechanische und thermodynamische Fragen skizziert werden. Die Abhandlungen von Schrödinger†, sowie von L. Nordheim††† und W. Pauli†††† beschreiben die makroskopischen Verhältnisse durch Unordnungsannahmen und liegen infolgedessen in einer anderen Richtung. Eine frühere Arbeit des Verfassers steht restlos auf dem mikroskopischen Standpunkt und hat auch die umgekehrte

† Vgl. hierzu die Ausführungen von Schrödinger, Ann. d. Phys. **83**, 15, 1927, insbesondere im letzten Paragraphen. Unsere Resultate ermöglichen es, seine Überlegungen ohne seine „statistische Annahme" (d. h. Unordnungsannahme) zwingend durchzuführen, d. h. in aller Strenge auf die gewöhnliche statistische Interpretation der Quantenmechanik zurückzuführen. Hierdurch wird die von Schrödinger l. c. erörterte Frage, ob auch die Quantenmechanik mit „Ergodenschwierigkeiten" zu kämpfen hat, beantwortet.

†† Die Quantenmechanik kennt allerdings einen irreversiblen Elementarprozeß, nämlich den der Messung. Dieser ist irreversibel [vgl. l. c., die Definition des genannten Prozesses erfolgt dort in Fußnote [21]), S. 283], ob er aber etwas mit der Irreversibilität des wirklichen Geschehens zu tun hat, möge dahingestellt bleiben. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns nicht mit ihm.

††† Proc. Roy. Soc. **119**, 1928.

†††† Sommerfeld-Festschrift 1928, S. 30—45.

Zielsetzung: aus vorausgesetzter Gültigkeit des phänomenologischen zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf den Wert der Entropie zu schließen.

Der Verfasser möchte noch hervorheben, daß er Herrn E. Wigner für vielfache Diskussionen, in denen die Fragestellungen dieser Arbeit entstanden sind, zu größtem Danke verpflichtet ist.

I. Quantenmechanische Formulierung der Begriffsbildungen der Gibbsschen statistischen Mechanik.

1. Wie in der Einleitung gesagt und begründet wurde, gehen wir davon aus, daß alle überhaupt makroskopisch möglichen Beobachtungen gleichzeitig möglich sind. Ihre Operatoren sind also alle miteinander vertauschbar, und daher gibt es ein vollständiges Orthogonalsystem $\omega_1, \omega_2, \ldots$ von Wellenfunktionen, die für jeden derselben Eigenfunktionen sind (vgl. Fußnote †, S. 33). Dabei ist zu erwarten, daß es unter den $\omega_1, \omega_2, \ldots$-Gruppen mehrerer ω_n gibt, in denen jeder makroskopische Operator denselben Eigenwert besitzt: denn sonst würde die Ausführung aller makroskopisch möglichen Beobachtungen eine vollkommene Scheidung aller $\omega_1, \omega_2, \ldots$ ermöglichen (d. h. eine absolut genaue Ermittlung des Zustandes, was im allgemeinen nicht der Fall ist). Diese Gruppen bezeichnen wir (indem wir die bisherige einfache Indizierung mit $n = 1, 2, \ldots$ durch eine doppelte mit $p = 1, 2, \ldots$ und $\lambda = 1, \ldots, s_p$ ersetzen) mit $\{\omega_{1,p}, \ldots, \omega_{s_p,p}\}$, $p = 1, 2, \ldots$ — die $\omega_{1,p}, \ldots, \omega_{s_p,p}$ sind also bei allen makroskopischen Größen † miteinander entartete Eigenfunktionen. Daher ist dem System $\omega_{1,p}, \ldots, \omega_{s_p,p}$ jedes System $\omega'_{1p}, \ldots, \omega'_{s_p,p}$ gleichwertig, das durch eine unitärlineare Transformation aus ihm entsteht.

Wenn alle Zustände einer Gruppe $\{\omega_{1,p}, \ldots, \omega_{s_p,p}\}$ mit den Gewichten $1 : \cdots : 1$ gemischt werden, so entsteht eine statistische Gesamtheit mit dem statistischen Operator $\frac{1}{s_p} E_p = \frac{1}{s_p} \sum_1^{s_p} {}^{\lambda} P_{\omega_{\lambda,p}}$, und zwar ändert sich dieses E_p nicht, wenn man die $\omega_{\lambda,p}$ durch irgendwelche $\omega'_{\lambda,p}$ (vgl. vorhin) ersetzt, wie man leicht verifiziert. Jeder makroskopische Operator hat

† Eine makroskopische Größe ist eine solche, deren Wert durch makroskopische Messungen genau ermittelt werden kann. Wenn also A aller Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ fähig ist und makroskopische Unsicherheit dadurch gekennzeichnet ist, daß nur die Intervalle $k, k+1$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$) voneinander unterschieden werden können, so ist lediglich $f(A)$ makroskopisch meßbar, wo $f(x)$ die folgende Funktion ist: $f(x) = k$ für $k \leqq x < k+1$ ($k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$). Vgl. dagegen die Diskussion in Einleitung **2.** und Fußnote †††, S. 31.

die $\omega_{\lambda,p}$ zu Eigenfunktionen, ist also ein Linearaggregat der $P_{\omega_{\lambda,p}}$ mit den Eigenwerten als Koeffizienten†, und da alle $\omega_{\lambda,p}$ mit demselben p denselben Eigenwert haben, ist er sogar ein Linearaggregat der E_p — dies merken wir uns für später.

$\frac{1}{s_p} E_p$ ist übrigens, wie man aus seiner Entstehung ersieht, statistischer Operator einer Gesamtheit, in der alle makroskopischen Größen die zur p-ten Gruppe gehörigen Werte haben (wobei die s_p Quantenbahnen alle dasselbe Gewicht haben) — es entspricht also der p-ten unter den Alternativen, die bezüglich der Eigenschaften des Systems durch makroskopische Messungen auseinandergehalten werden können. Somit ist es das Äquivalent der „Phasenzellen" der Gibbsschen statistischen Mechanik. $s_p = Sp\, E_p$ (Sp bedeutet Spur, vgl. Fußnote †††, S. 35) ist die Zahl der wirklichen (mikroskopischen) Zustände, d. h. der Quantenbahnen in dieser Zelle — seine Größe ist also ein Maß für die Grobheit der makroskopischen Betrachtungsweise.

2. Betrachten wir nun den Energieoperator H mit den Eigenfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$ und den Eigenwerten $W_1, W_2, \ldots$, also

$$H = \sum\nolimits_n W_n P_{\varphi_n}.$$

Es sei betont, daß H die exakte Energie sein soll, nicht irgend eine makroskopische Näherung.

Die φ_n sind im allgemeinen nicht die $\omega_{\lambda,p}$ und H kein Linearaggregat der E_p, denn die Energie ist keine makroskopische Größe, sie ist mit jenen Mitteln nicht absolut genau meßbar††. Mit einer gewissen (geringeren) Genauigkeit ist dies aber doch möglich, d. h. die Energieeigenwerte $W_1, W_2, \ldots$ des Systems können in Gruppen $\{W_{1,a}, \ldots, W_{S_a,a}\}$, $a = 1, 2, \ldots$, eingeteilt werden (wir ersetzen wieder die einfache Indizierung W_n, φ_n mit $n = 1, 2, \ldots$ durch die doppelte $W_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a}$ mit $a = 1, 2, \ldots$, $\varrho = 1, \ldots, S_a$) derart, daß alle $W_{\varrho,a}$ mit demselben a nahe beieinander liegen und nur die mit verschiedenem a (d. h. die vollen Gruppen) voneinander makroskopisch trennbar sind. Wie formulieren wir

---

† Ein Hermitescher Operator mit den Eigenfunktionen $\chi_1, \chi_2, \ldots$ und den bzw. Eigenwerten $w_1, w_2, \ldots$ muß gleich $\sum\nolimits_n w_n P_{\chi_n}$ sein. Vgl. auch l. c. Fußnote ††, S. 34.

†† Man denke etwa an die Beobachtungsverhältnisse eines gewöhnlichen Gases! Im Prinzip ist freilich eine Energie mit Punktspektrum (vgl. S. 36) unter günstigen Verhältnissen mit absoluter Genauigkeit meßbar: man kann z. B. entscheiden, ob sich ein Oszillator im Grundzustand befindet oder nicht.

es nun, daß die Zugehörigkeit des Energiewertes zu einer Gruppe $\{W_{1,a}, \ldots, W_{s_a,a}\}$ bereits makroskopisch meßbar ist?

Wir tun dies, indem wir den früher erwähnten und l. c. Fußnote ††, S. 34, mehrfach verwendeten Kunstgriff anwenden. Sei $f_a(x)$ eine Funktion, die für $x = W_{1,a}, \ldots, W_{s_a,a}$ (a fest gegeben!) den Wert 1 hat und sonst 0 ist. $f_a(\boldsymbol{H})$ ist also eine Größe, die den Wert 1 hat, wenn der Energiewert zur genannten Gruppe gehört und sonst 0 ist — also ist sie makroskopisch meßbar. Aus $\boldsymbol{H} = \sum_n W_n \cdot \boldsymbol{P}_{\varphi_n}$ folgt $f_a(\boldsymbol{H}) = \sum_n f_a(W_n) \cdot \boldsymbol{P}_{\varphi_n}$ (vgl. l. c. Fußnote †, S. 34), also $= \sum_{1}^{s_a} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}$, und dies muß ein Linearaggregat der $\boldsymbol{E}_p$ sein. Nun ist $\sum_{1}^{s_a} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}$ und ebenso jedes $\boldsymbol{E}_p = \sum_{1}^{s_p} {}_\lambda \boldsymbol{P}_{\omega_{\lambda,p}}$ seinem eigenen Quadrat gleich, und je zwei verschiedene $\boldsymbol{E}_p$ haben das Produkt 0† — hieraus folgt, daß im genannten Linearaggregat der $\boldsymbol{E}_p$ jeder Koeffizient seinem eigenen Quadrat gleich ist, d. h. 0 oder 1. Also ist $\sum_{1}^{s_a} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}$ einfach die Summe einiger $\boldsymbol{E}_p$, sie mögen $\boldsymbol{E}_{1,a}, \ldots, \boldsymbol{E}_{N_a,a}$ heißen:

$$\sum_{1}^{s_a} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}} = \sum_{1}^{N_a} {}_\nu \boldsymbol{E}_{\nu,a}.$$

(Durch bilden der Spuren folgt hieraus $S_a = \sum_{1}^{N_a} {}_\nu s_{\nu,a}$.) Da das Produkt von $\sum_{1}^{N_a} {}_\nu \boldsymbol{E}_{\nu,a}$ und $\sum_{1}^{N_b} {}_\nu \boldsymbol{E}_{\nu,a}$ ($a \neq b$) nach obigem der Summe aller beiden Summen gemeinsamen Addenden $\boldsymbol{E}_p$ gleich ist, und da dies andererseits dem Produkt von $\sum_{1}^{s_a} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}$ und $\sum_{1}^{s_b} {}_\varrho \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,b}}$ gleich ist, welches verschwindet, ist die Summe der gemeinsamen $\boldsymbol{E}_p$ gleich 0. Also

† Dies ist bewiesen, wenn wir für zwei beliebige (aber verschiedene) Elemente φ, ψ eines Orthogonalsystems $\boldsymbol{P}_\varphi^2 = \boldsymbol{P}_\varphi$, $\boldsymbol{P}_\varphi \boldsymbol{P}_\psi = 0$ zeigen können. Sei f irgend eine Wellenfunktion, dann ist (vgl. Einleitung **3.**)

$$\boldsymbol{P}_\varphi^2 f = ((f,\varphi)\cdot\varphi,\varphi)\cdot\varphi = (f,\varphi)\cdot(\varphi,\varphi)\cdot\varphi = (f,\varphi)\cdot\varphi = \boldsymbol{P}_\varphi f,$$
$$\boldsymbol{P}_\varphi \boldsymbol{P}_\psi f = ((f,\psi)\cdot\psi,\varphi)\cdot\varphi = (f,\psi)\cdot(\psi,\varphi)\cdot\varphi = 0.$$

gibt es keine, denn die Summe mehrerer E_p, d. h. mehrerer P_{ω_n}, verschwindet nie†. Schließlich erschöpfen die $E_{\nu,a}$ die E_p (bisher wissen wir nur, daß sie eine eineindeutige Indizierung einer Teilmenge bilden), dieses ist nach dem soeben Bemerkten sichergestellt, wenn $\sum_1^\infty{}_a \sum_1^{N_a}{}_\nu E_{\nu,a} = \sum_1^\infty{}_p E_p$ bewiesen ist. Die linke Seite ist die Summe aller $E_{\nu,a}$, also aller $P_{\varphi_{\varrho,a}}$, also **1** (für ein vollständiges Orthogonalsystem $\chi_1, \chi_2, \ldots$ ist die Summe aller P_{χ_n} gleich **1**††, und die $\varphi_{\varrho,a}$ bilden ein vollständiges Orthogonalsystem); die rechte Seite ist die Summe aller E_p, also die aller $P_{\omega_{\lambda,p}}$, also auch **1** (auch die $\omega_{\lambda,p}$ bilden ein vollständiges Orthogonalsystem) — damit ist alles bewiesen.

$E_{\nu,a}$, $s_{\nu,a}$ mit $a = 1, 2, \ldots$, $\nu = 1, \ldots, N_a$ ist also nur eine Umindizierung für E_p, s_p mit $p = 1, 2, \ldots$ Entsprechend schreiben wir $\omega_{\lambda,\nu,a}$ für $\omega_{\lambda,p}$. Wir setzen

$$\Delta_a = \sum_1^{S_a}{}_\varrho P_{\varphi_{\varrho,a}} = \sum_1^{N_a}{}_\nu E_{\nu,a}.$$

Wie man sieht, ist $\frac{1}{S_a}\Delta_a$ das Gemisch der Zustände $\varphi_{1,a}, \ldots, \varphi_{S_a,a}$ mit den Gewichten $1 : \cdots : 1$ oder auch dasjenige der schon erörterten, den Phasenzellen entsprechenden Gemische $\frac{1}{s_{1,a}} E_{1,a}, \ldots, \frac{1}{s_{N_a,a}} E_{N_a,a}$ mit den Gewichten $s_{1,a} : \cdots : s_{N_a,a}$.

Die Analoga dieser Begriffsbildungen in der Gibbsschen Theorie sind wiederum naheliegend: $\frac{1}{S_a}\Delta_a$ entspricht der Energiefläche, d. h. der mikrokanonischen Gesamtheit, N_a ist die Zahl der Phasenzellen $E_{\nu,a}$ auf der Energiefläche und $S_a = Sp\,\Delta_a$ ist die Zahl der wirklichen Zustände, d. h. der stationären Quantenbahnen auf ihr.

Die makroskopisch möglichen Energiemessungen zerlegen somit die Gesamtheit der denkbaren Zustände in die Energieflächen der Δ_a, $a = 1, 2, \ldots$; weitere Energiemessungen (die Δ_a in die $\varphi_{\varrho,a}$, $\varrho = 1, \ldots, S_a$, auflösen würden) sind mit diesen Mitteln nicht möglich. Dagegen sind noch weitere Messungen makroskopisch möglich, sie müssen

---

† Aus $P_{\omega'} + P_{\omega''} + \cdots = 0$ ($\omega', \omega'' \ldots$ zueinander orthogonal) folgt durch Multiplikation mit $P_{\omega'}$ die Gleichung $P_{\omega'} = 0$, und diese ist sicher falsch.

†† Wenn man die Matrizendefinition von P_χ heranzieht (Einleitung **3.**), so erkennt man, daß dies mit der gewöhnlichen Form der Vollständigkeitsrelation identisch ist. Vgl. auch l. c. Fußnote ††, S. 34.

sich also auf solche Größen beziehen, deren Operatoren mit H nicht vertauschbar sind, d. h. die nicht mit der (mikroskopischen) Energie gleichzeitig gemessen werden können. Das heißt klassisch gesprochen, auf Nichtintegrale der Bewegungsgleichungen, auf zeitlich veränderliche Größen†. Diese Messungen zerlegen die Energiefläche Δ_a in die Phasenzellen $E_{\nu,a}$, $\nu = 1, \ldots, N_a$. Eine weitere Zerlegung (die $E_{\nu,a}$ in die $\omega_{\lambda,\nu,a}$, $\lambda = 1, \ldots, s_{\nu,a}$, auflöst) ist makroskopisch überhaupt nicht mehr möglich.

Somit ist die Größe N_a ein Maß dafür, wie sehr die makroskopischen Meßmethoden auf mit der Energie nicht gleichzeitig meßbare Größen zugeschnitten sind — d. h. wieweit die Ungenauigkeit der makroskopischen Energiemessungen naturgesetzlich durch die Unbestimmtheitsrelation bedingt wird. Die Größe der $s_{\nu,a}$ (d. h. der Phasenzellen $E_{\nu,a}$) dagegen ist ein Maß für die Ungenauigkeit der makroskopischen Methoden als solcher, d. h. infolge ihrer Unvollkommenheit. Die Ungenauigkeit wegen N_a wird durch Erkenntnisse über Nichtintegrale kompensiert, sie ist keine Schwäche unserer Meßapparaturen, die Ungenauigkeit wegen der $s_{\nu,a}$ dagegen ist es. Schließlich ist $S_a = \sum_1^{N_a} s_{\nu,a}$ ein Maß für das Produkt beider: für die gesamte, tatsächliche Energieunsicherheit.

3. Sei nun ein beliebiger Zustand ψ vorgelegt [die Wellenfunktion ψ ist normiert, d. h. $|\psi|^2 = (\psi,\psi) = 1$]. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei makroskopischen Messungen an ihm die Werte aus der Phasenzelle $E_{\nu,a}$ angenommen werden, ist bekanntlich die Summe seiner Übergangswahrscheinlichkeiten in die $E_{\nu,a}$ konstituierenden Eigenfunktionen $\omega_{1,\nu,a}, \ldots, \omega_{s_{\nu,a},\nu,a}$. Also:

$$\sum_1^{s_{\nu,a}} |(\psi, \omega_{\lambda,\nu,a})|^2 = \sum_1^{s_{\nu,a}} (P_{\omega_{\lambda,\nu,a}}\psi, \psi) = (E_{\nu,a}\psi, \psi).$$

So stark ist also sozusagen im Zustande ψ die Zelle $E_{\nu,a}$ besetzt. Für die Zugehörigkeit des Energiewertes zur Gruppe $\{W_{1,a}, \ldots, W_{S_a,a}\}$ ergibt sich entsprechend

$$\sum_1^{S_a} |(\psi, \varphi_{\varrho,a})|^2 = \sum_1^{S_a} (P_{\varphi_{\varrho,a}}\psi, \psi) = (\Delta_a\psi, \psi).$$

† Zum Beispiel ist bei einem Gas, das in die Schachtel K eingeschlossen ist, die gesamte Energie der in der linken Hälfte von K befindlichen Moleküle mit einer gewissen Genauigkeit makroskopisch meßbar — aber kein Integral und zeitlich schwankend.

Dies ist also die Besetzungszahl der Energiefläche Δ_a. Es ist, im Sinne dieser Begriffsbildungen,

$$\sum_1^{N_a} (E_{\nu,a}\,\psi, \psi) = (\Delta_a\,\psi, \psi), \quad \sum_1^{\infty a} (\Delta_a\,\psi, \psi) = (\psi, \psi) = 1.$$

Jetzt können wir die mikrokanonische Gesamtheit, die zum Zustande ψ gehört, definieren, d. h. ihren statistischen Operator angeben. Wäre ein $(\Delta_a\,\psi, \psi)$ gleich 1 und die übrigen gleich 0†, so hätten wir natürlich den schon in **2.** betrachteten statistischen Operator $\frac{1}{S_a}\Delta_a$ zu nehmen††. Wenn aber mehrere (oder alle) $(\Delta_a\,\psi, \psi) \neq 0$ sind, so müssen wir anders definieren, und zwar setzen wir fest, daß dann das Gemisch der $\frac{1}{S_1}\Delta_1, \frac{1}{S_2}\Delta_2, \cdots$ mit den Gewichten $(\Delta_1\,\psi, \psi) : (\Delta_2\,\psi, \psi) : \cdots$ zu nehmen ist. Die mikrokanonische Gesamtheit hat also dann den statistischen Operator

$$U_\psi = \sum_1^{\infty a} \frac{(\Delta_a\,\psi, \psi)}{S_a}\,\Delta_a.$$

Die eigentliche Rechtfertigung dieser Definition ist freilich erst die nachträgliche durch den Erfolg: daß Ergodensatz und H-Theorem nur so gelten. (In allen praktischen Fällen sind natürlich alle $(\Delta_a\,\psi, \psi)$, mit Ausnahme eines einzigen, sehr klein.)

Es bleibt noch übrig, die Entropien von ψ und U_ψ [des Zustandes selbst und der dazugehörigen (virtuellen) mikrokanonischen Gesamtheit] zu definieren. Die vom Verfasser angegebenen Entropieausdrücke sind hier nicht sinngemäß anwendbar: denn sie sind vom Standpunkte eines Beobachters berechnet, der alle prinzipiell möglichen Messungen durchführen kann — d. h. ohne Beachtung der Makroskopie [z. B. hat dort jeder Zustand („reiner Fall") die Entropie 0, nur Gemische haben Entropien > 0!]. Wenn man berücksichtigt, daß der Beobachter nur makroskopisch zu messen vermag, so findet man andere Entropien (größere, weil der Beobachter jetzt ungeschickter ist und dem System unter Umständen nur weniger mechanische Arbeit entziehen kann); die Theorie läßt sich aber auch in diesem Falle aufbauen. Wie das zu ge-

† Man beachte, daß alle unsere „Besetzungszahlen" ihrer Entstehung nach ≥ 0 sind.

†† l. c., Fußnote ††, S. 34, werden allgemeine Gründe dafür angegeben, daß immer dieser statistische Operator zu derjenigen statistischen Gesamtheit gehört, von der bloß angegeben wird, daß ihre Energie in der a-ten Gruppe liegt.

schehen hat, ist von E. Wigner diskutiert worden†, die Formeln für die Entropien $S(\psi)$, $S(\boldsymbol{U}_\psi)$ von ψ bzw. $\boldsymbol{U}_\psi$ lauten so:

$$S(\psi) = -\sum_1^\infty{}_a \sum_1^{N_a}{}' (\boldsymbol{E}_{\nu,a}\psi, \psi) \ln \frac{(\boldsymbol{E}_{\nu,a}\psi, \psi)}{s_{\nu,a}},$$

$$S(\boldsymbol{U}_\psi) = -\sum_1^\infty{}_a (\boldsymbol{\Delta}_a \psi, \psi) \ln \frac{(\boldsymbol{\Delta}_a \psi, \psi)}{S_a}\text{††}.$$

Übrigens sind diese Entropieformeln mit den üblichen, auf der Boltzmannschen Entropiedefinition (unter Verwendung der Stirlingschen Formel) beruhenden identisch, wenn man beachtet, daß die $(\boldsymbol{E}_{\nu,a}\psi, \psi)$ bzw. $(\boldsymbol{\Delta}_a \psi, \psi)$ die relativen Besetzungszahlen der Phasenzellen bzw. Energieflächen sind, und die $s_{\nu,a}$ bzw. S_a die Anzahlen der in ihnen liegenden Quantenbahnen, d. h. ihre sogenannten a priori-Gewichte.

II. Durchführung der Beweise.

1. Die zeitliche Fortentwicklung ψ_t des Anfangszustandes ψ wird durch die zeitabhängige Schrödingersche Differentialgleichung

$$\psi_0 = \psi, \quad \frac{\partial}{\partial t}\psi_t = \frac{2\pi i}{h}\boldsymbol{H}\psi_t$$

$\left(\boldsymbol{H}\text{ ist der Energieoperator, } = \sum_1^\infty{}_a \sum_1^{S_a}{}_\varrho W_{\varrho,a} \cdot \boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}\right)$ bestimmt. Wenn also

$$\psi = \sum_1^\infty{}_a \sum_1^{S_a}{}_\varrho r_{\varrho,a} e^{i\alpha_{\varrho,a}} \cdot \varphi_{\varrho,a} \quad (r_{\varrho,a} \geqq 0,\ 0 \leqq \alpha_{\varrho,a} < 2\pi)$$

ist, so ist

$$\psi_t = \sum_1^\infty{}_a \sum_1^{S_a}{}_\varrho r_{\varrho,a} e^{i\left(\frac{2\pi}{h} W_{\varrho,a} t + \alpha_{\varrho,a}\right)} \cdot \varphi_{\varrho,a}.$$

Wir führen zur Abkürzung

$$x_{\nu,a} = (\boldsymbol{E}_{\nu,a}\psi_t, \psi_t), \quad u_a = (\boldsymbol{\Delta}_a \psi_t, \psi_t) = (\boldsymbol{\Delta}_a \psi, \psi)$$

ein [die zwei letzten Ausdrücke sind gleich, weil

$$(\boldsymbol{\Delta}_a \psi_t, \psi_t) = \sum_1^{S_a}{}_\varrho (\boldsymbol{P}_{\varphi_{\varrho,a}}\psi_t, \psi_t) = \sum_1^{S_a}{}_\varrho |(\psi_t, \varphi_{\varrho,a})|^2 = \sum_1^{S_a}{}_\varrho r_{\varrho,a}^2$$

† Herr E. Wigner hat seine diesbezüglichen, bisher unveröffentlichten Resultate dem Verfasser mündlich mitgeteilt. Hier sollen nur die für den vorliegenden Zweck erforderlichen Formeln verwandt werden, ein Eingehen auf die allgemeine Theorie ist nicht notwendig.

†† Wir haben den üblichen Faktor k (= Boltzmannsche Konstante) fortgelassen, d. h. als Temperatureinheit den Erg pro Freiheitsgrad eingeführt.

von t nicht abhängt.] Wie man sieht, ist $\sum_1^{N_a} {}_\nu\, x_{\nu,a} = u_a$, $\sum_1^{\infty} {}_a\, u_a = 1$, $x_{\nu,a}$ hängt von t ab, u_a nicht†. Von den Entropiedefinitionen her wissen wir, daß die $x_{\nu,a}$, u_a nicht negativ sind, und daß

$$S(\psi_t) = -\sum_1^{\infty} {}_a \sum_1^{N_a} {}_\nu\, x_{\nu,a} \ln \frac{x_{\nu,a}}{s_{\nu,a}}, \quad S(U_\psi) = -\sum_1^{\infty} {}_a\, u_a \ln \frac{u_a}{S_a}$$

gilt. Da die Summe aller $x_{\nu,a}$ wie aller u_a gleich 1 ist, sind alle $\geqq 0$, $\leqq 1$ und somit beide Entropien stets $\geqq 0$. Wir gehen nun näher auf ihre Größenverhältnisse ein.

Es ist $0 \leqq x_{\nu,a} \leqq u_a$, wir ersetzen $x_{\nu,a}$ durch eine Variable z und nehmen zunächst $0 \leqq z \leqq \frac{2\, s_{\nu,a}}{S} u_a$ an, also $\left| \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1 \right| \leqq 1$. Dann ist

$$-z \ln \frac{z}{s_{\nu,a}} = -\frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\left(1 + \left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]\right)\left(\ln \frac{u_a}{S_a} + \ln\left(1 + \left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]\right)\right)$$

$$= -\frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\left(1 + \left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u} z - 1\right]\right)\left(\ln \frac{u_a}{S_a} + \left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right] - \frac{1}{2}\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u} z - 1\right]^2 + \frac{1}{3}\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]^3 - + \cdots\right)$$

$$= -\frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a} \ln \frac{u_a}{S_a} - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\left(\ln \frac{u_a}{S_a} + 1\right)\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right] - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{1 \cdot 2 \cdot S_a}\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]^2 + \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{2 \cdot 3 \cdot S_a}\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]^3 - + \cdots$$

Wegen $\frac{1}{1 \cdot 2} + \frac{1}{2 \cdot 3} + \cdots = 1$ ist die Summe der letzten Glieder absolut $\leqq \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\left[\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a} z - 1\right]^2$, wir können daher schreiben:

$$\left| -\frac{s_{\nu,a}}{S_a} \cdot u_a \ln \frac{u_a}{S_a} - \left(\ln \frac{u_a}{S_a} + 1\right)\left[z - \frac{s_{\nu,a}}{S_a} u_a\right] + z \ln \frac{z}{s_{\nu,a}} \right| \leqq \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\left[z - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\right]^2.$$

---

† Also ändert sich die mikrokanonische Gesamtheit $U_\psi = \sum_1^{\infty} {}_a \frac{u_a}{S_a} \Delta_a$ auch nicht, wenn ψ durch ψ_t ersetzt wird.

Um dies auch noch für die übrigen z zu beweisen, vergleichen wir die linke Seite (ohne $|\ldots|$) mit der halben rechten. Für $z = \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}$ verschwinden beide, allgemein sind ihre Ableitungen

$$-\left(\ln \frac{u_a}{S_a} + 1\right) + \left(\ln \frac{z}{s_{\nu,a}} + 1\right) = \ln \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\, z$$

und

$$\frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\left[z - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\right] = \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\, z - 1.$$

Die erste ist offenbar stets $\lesseqgtr$ als die zweite und $\gtreqless 0$ für $z \gtreqless \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}$, daher ist die linke Seite $\gtreqless$ als die halbe rechte für $z \gtreqless \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\, u_a$, aber immer $\geqq 0$. Wir haben haben somit allgemein:

$$0 \leqq -\frac{s_{\nu,a}}{S_a} \cdot u_a \ln \frac{u_a}{S_a} - \left(\ln \frac{u_a}{S_a} + 1\right)\left[z - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\, u_a\right] + z \ln \frac{z}{s_{\nu,a}} \leqq \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\left[z - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\right]^2.$$

Jetzt setzen wir $z = x_{\nu,a}$ ein und addieren über alle $\nu = 1, \ldots, N_a$, wegen $\sum_1^{N_a} s_{\nu,a} = S_a$, $\sum_1^{N_a} x_{\nu,a} = u_a$ kommt

$$0 \leqq -u_a \ln \frac{u_a}{S_a} + \sum_1^{N_a} x_{\nu,a} \ln \frac{x_{\nu,a}}{s_{\nu,a}} \leqq \sum_1^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\right]^2$$

heraus. Und wenn wir noch über $a = 1, 2, \ldots$ addieren, so wird

$$0 \leqq S(U_\psi) - S(\psi_t) \leqq \sum_1^{\infty} \sum_1^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}\, u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}\, u_a}{S_a}\right]^2.$$

Durch diese Abschätzung haben wir einen Beweisansatz für das *H*-Theorem gewonnen. Wir gehen nun zum Ergodensatz über, wo sich zeigen wird, daß es auf die Abschätzung desselben Ausdrucks ankommt.

2. Sei $\mathfrak{A}$ eine makroskopisch beobachtbare Größe, d. h.

$$\mathfrak{A} = \sum_1^{\infty} \sum_1^{N_a} \eta_{\nu,a}\, \mathfrak{E}_{\nu,a}.$$

Die $\omega_{\lambda,\nu,a}$ der Phasenzelle $\mathfrak{E}_{\nu,a}$ sind Eigenfunktionen von $\mathfrak{A}$ vom Eigenwerte $\eta_{\nu,a}$ — d. h. $\eta_{\nu,a}$ ist der Wert von $\mathfrak{A}$ in der Phasenzelle $\mathfrak{E}_{\nu,a}$.

Im Zustande ψ_t bzw. in der mikrokanonischen Gesamtheit U_ψ hat also A die Erwartungswerte

$$(A\psi_t, \psi_t) = \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \eta_{\nu,a}(E_{\nu,a}\psi_t, \psi_t) = \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \eta_{\nu,a} x_{\nu,a},$$

$$Sp(AU_\psi) = Sp\left(\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \eta_{\nu,a} E_{\nu,a} \cdot \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{u_a}{S_a} E_{\nu,a}\right)$$

$$= \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \eta_{\nu,a} \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a} \dagger.$$

Wir nennen sie $E_A(\psi_t)$ und $E_A(U_\psi)$ und können jetzt (unter Heranziehung der Schwarzschen Ungleichung) abschätzen:

$$(E_A(\psi_t) - E_A(U_\psi))^2 = \left(\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \eta_{\nu,a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}\right]\right)^2$$

$$= \left(\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \sqrt{\frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}}\, \eta_{\nu,a} \cdot \sqrt{\frac{S_a}{s_{\nu,a} u_a}}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}\right]\right)^2$$

$$\leqq \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a} \eta_{\nu,a}^2 \cdot \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a} u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}\right]^2.$$

Den ersten Faktor nennen wir $\bar{\eta}^2$, wegen

$$\frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a} \geqq 0, \quad \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a} = 1, \quad \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a} \eta_{\nu,a}^2 = \bar{\eta}^2$$

ist dies ein Mittelwert der Werte $\eta_{\nu,a}^2$ von A^2, und zwar der mikrokanonische Erwartungswert: U_ψ ist ja das Gemisch der $\frac{1}{S_a} \Delta_a$ $(a = 1, 2, \ldots)$ mit den Gewichten u_a, also dasjenige der $\frac{1}{s_{\nu,a}} E_{\nu,a}$ $(a = 1, 2, \ldots;$ $\nu = 1, \ldots, N_a)$ mit den Gewichten $\frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}$, und A^2 hat, wie wir wissen, in $\frac{1}{s_{\nu,a}} E_{\nu,a}$ den Wert $\eta_{\nu,a}^2$. Allenfalls ist daher $\bar{\eta}$ ein vernünftiges Maß für die Größenordnung der Größe A. Wir haben also:

$$(E_A(\psi_t) - E_A(U_\psi))^2 \leqq \bar{\eta}^2 \cdot \sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a} u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a} u_a}{S_a}\right]^2.$$

† Die Zahl der Glieder wird dadurch verringert, daß $E_{\nu,a} E_{\mu,b} = 0$ ist, außer für $\nu = \mu$, $a = b$, und in diesem Falle ist es gleich $E_{\nu,a}$ und hat die Spur $s_{\nu,a}$.

3. Nun mitteln wir über die Zeit t, was durch M_t angedeutet werde. Dann ist

$$M_t\{|S(U_\psi) - S(\psi_t)|\} \leqq M_t\left\{\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}u_a}{S_a}\right]^2\right\},$$

$$M_t\{(E_A(U_\psi) - E_A(\psi_t))^2\} \leqq \bar{\eta}^2 M_t\left\{\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{N_a}{}^\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}u_a}{S_a}\right]^2\right\}.$$

Somit sind Ergodensatz und H-Theorem auf einen Schlag bewiesen, wenn wir zeigen, daß das $M_t\{\cdots\}$ rechts für alle Anfangszustände ψ (d. h. alle $r_{\varrho,a}$, $\alpha_{\varrho,a}$, $\sum_1^\infty{}^a \sum_1^{S_a}{}^\varrho r_{\varrho,a}^2 = |\psi|^2 = 1$) gleichmäßig klein ist. (Man beachte: in $x_{\nu,a}$ geht t, $r_{\varrho,a}$, $\alpha_{\varrho,a}$ ein, in u_a nur die $r_{\varrho,a}$, alles andere ist konstant.)

Um das zu zeigen, berechnen wir zuerst $x_{\nu,a}$. Es ist

$$x_{\nu,a} = (E_{\nu,a}\psi_t, \psi_t) = \Bigg(\sum_1^\infty{}^b \sum_1^{S_b}{}^\varrho r_{\varrho,b} e^{i\left(\frac{2\pi}{h}W_{\varrho,b}t + \alpha_{\varrho,b}\right)} \cdot E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,b},$$

$$\sum_1^\infty{}^b \sum_1^{S_b}{}^\varrho r_{\varrho,b} e^{i\left(\frac{2\pi}{h}W_{\varrho,b} + \alpha_{\varrho,b}\right)} \cdot \varphi_{\varrho,b}\Bigg)^\dagger$$

$$= \sum_1^{S_a}{}^{\varrho,\sigma} r_{\varrho,a} r_{\sigma,a} e^{i\left(\frac{2\pi}{h}(W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a})t + (\alpha_{\varrho,a} - \alpha_{\sigma,a})\right)} \cdot (E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})$$

und weiter $\left(\text{wir benutzen } \sum_1^{S_a}{}^\varrho r_{\varrho,a}^2 = u_a\right)$

$$x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}u_a}{S_a} = \sum_1^{S_a}{}^{\varrho \neq \sigma} r_{\varrho,a} r_{\sigma,a} e^{i\left(\frac{2\pi}{h}(W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a})t + (\alpha_{\varrho,a} - \alpha_{\sigma,a})\right)}$$

$$\cdot (E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a}) + \sum_1^{S_a}{}^\varrho r_{\varrho,a}^2 \left\{(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}.$$

---

† Die Zahl der Glieder wird dadurch verringert, daß $(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,b}, \varphi_{\sigma,c}) = (\varphi_{\varrho,b}, E_{\nu,a}\varphi_{\sigma,c}) = 0$ ist, wenn nicht $a = b = c$ ist. Es genügt, $E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,b} = 0$ für $a \neq b$ zu zeigen oder (wegen $E_{\nu,a}\Delta_a = E_{\nu,a}$, vgl. I., 2.) $\Delta_a\varphi_{\varrho,b} = 0$. Dieses folgt aus $\Delta_a = \sum_1^{S_a}{}^\varrho P_{\varphi_{\sigma,a}}$, da $\varphi_{\varrho,b}$ zu allen $\varphi_{\sigma,a}$ orthogonal ist.

Dies werde quadriert und über t gemittelt, dann fallen alle Glieder mit $e^{ic \cdot t}$ weg, wo $c \neq 0$ ist. Wenn daher

$$\text{für } \varrho \neq \sigma \qquad \frac{2\pi}{h}(W_\varrho - W_\sigma) \neq 0,$$

$$\text{für } \varrho \neq \sigma,\ \varrho' \neq \sigma' \quad \frac{2\pi}{h}(W_\varrho - W_\sigma) - \frac{2\pi}{h}(W_{\varrho'} - W_{\sigma'}) \neq 0,$$

falls nicht $\varrho = \varrho'$, $\sigma = \sigma'$, gilt — d. h. wenn für jedes feste a alle $W_{\varrho,a}$ ($\varrho = 1, 2, \ldots$) voneinander verschieden sind, und ebenso alle $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a}$ ($\varrho \neq \sigma$, $\varrho, \sigma = 1, 2, \ldots$) —, so ergibt sich

$$M_t\left(\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}\,u_a}{S_a}\right]^2\right) = \sum_1^{s_a}{}_\varrho{}^{\neq\sigma}\, r_{\varrho,a}^2\, r_{\sigma,a}^2\, |(E_{\nu,a}\,\varphi_{\varrho,a},\, \varphi_{\sigma,a})|^2 + \left(\sum_1^{s_a}{}_\varrho\, r_{\varrho,a}^2 \left\{(E_{\nu,a}\,\varphi_{\varrho,a},\, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}\right)^2.$$

Wir setzen nun

$$\mathrm{Max}_{\varrho\neq\sigma,\ \varrho,\sigma=1,\ \ldots,\ s_a}\left(|(E_{\nu,a}\,\varphi_{\varrho,a},\, \varphi_{\sigma,a})|^2\right) = \mathbf{M}_{\nu,a},$$

$$\mathrm{Max}_{\varrho=1,\ \ldots,\ s_a}\left(\left\{(E_{\nu,a}\,\varphi_{\varrho,a},\, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}^2\right) = \mathbf{N}_{\nu,a},$$

wobei $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ Konstanten sind, d. h. von t, $r_{\varrho,a}, \alpha_{\varrho,a}$ (also von ψ_l) unabhängig. Wegen $\sum_1^{s_a}{}_\varrho\, r_{\varrho,a}^2 = u_a$ ist dann:

$$M_t\left(\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}\,u_a}{S_a}\right]^2\right) = \sum_1^{s_a}{}_\varrho{}^{\neq\sigma}\, r_{\varrho,a}^2\, r_{\sigma,a}^2\, \mathbf{M}_{\nu,a} + \left(\sum_1^{s_a}{}_\varrho\, r_{\varrho,a}^2 \sqrt{\mathbf{N}_{\nu,a}}\right)^2 \leqq u_a^2 \cdot (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a}),$$

und daher

$$M_t\left\{\sum_1^\infty{}_a \sum_1^{s_a}{}_\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}\,u_a}\left[x_{\nu,a} - \frac{s_{\nu,a}\,u_a}{S_a}\right]^2\right\} \leqq \sum_1^\infty{}_a \sum_1^{N_a}{}_\nu \frac{S_a\,u_a}{s_{\nu,a}}(\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a}).$$

Wegen $\sum_1^\infty{}_a\, u_a = 1$ ist dies $\leqq \mathrm{Max}_{a=1,2,\ldots}\left(\sum_1^{N_a}{}_\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}}(\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})\right)$,

dabei genügt es, $\mathrm{Max}_{a=1,2,\ldots}$ auf solche a zu beschränken, für die $u_a \neq 0$ ist, d. h. deren Energieflächen in der mikrokanonischen Gesamtheit wirklich vorkommen. Somit sind wir am Ziele, wenn wir

$$\sum_1^{N_a}{}_\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}}(\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})$$

für diese a als klein nachweisen können, und zwar gilt dann unser Resultat für alle diese ψ: denn der genannte Ausdruck ist konstant, d. h. von ψ $(t, r_{\varrho,a}, \alpha_{\varrho,a})$ unabhängig — in ihn gehen nur die $E_{\nu,a}$ (also mittelbar S_a, N_a, $s_{\nu,a}$, Δ_a sowie die $\omega_{\lambda,\nu,a}$) ein. Um diesen Ausdruck abzuschätzen, müssen wir es mit den $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ tun.

4. Wir betrachten H und mit ihm die $W_{\varrho,a}$, $\varphi_{\varrho,a}$ als fest gegeben (und zwar der Bedingung aus **3.** entsprechend†), ebenso die S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ und Δ_a, und variieren nur die $E_{\nu,a}$ innerhalb dieser Grenzen. Das heißt wir variieren des Orthogonalsystem $\omega_{\lambda,\nu,a}$ $(\nu = 1, \ldots, N_a;\ \lambda = 1, \ldots, s_{\nu,a})$, welches nur an die Bedingung $\sum_{1}^{N_a} \sum_{1}^{s_{\nu,a}} P_{\omega_{\lambda,\nu,a}} = \Delta_a$ gebunden ist, und setzen $E_{\nu,a} = \sum_{1}^{s_{\nu,a}} P_{\omega_{\lambda,\nu,a}}$, $\nu = 1, \ldots, N_a$. Man beachte, daß alle solchen Orthogonalsysteme $\omega_{\lambda,\nu,a}$ aus einem von ihnen, etwa $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$, durch unitärlineare Transformationen $\left(\text{da } a \text{ fest ist, in } \sum_{1}^{N_a} s_{\nu,a} = S_a \text{ Dimensionen}\right)$ entstehen! (Man denke z. B. an die Matrizendefinition der P_ω, Einleitung **3.**)

Die $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ hängen dann nur noch von den $\omega_{\lambda,\nu,a}$ ab, und sie sind keineswegs bei jeder Wahl derselben so klein, wie wir es brauchen (auch wird dies durch keinerlei vernünftige Bedingungen für die S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ vermeidbar). Wenn z. B. die $\omega_{\lambda,\nu,a}$ mit den $\varphi_{\varrho,a}$ zusammenfallen (a ist fest, von beiden gibt es S_a Stück), so sieht man, daß jedes $(E_\nu \varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})$ unter anderem den Wert 1 annimmt, also ist $\mathbf{N}_{\nu,a} \geqq \left(1 - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right)^2 \geqq \frac{1}{4}$ (wenn, wie es immer der Fall ist, alle $s_{\nu,a} \leqq \frac{1}{2} S_a$ sind) und daher $\sum_{1}^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a}) \geqq N_a \cdot 2 \cdot \frac{1}{4} = \frac{N_a}{2}$, für große N_a also beliebig groß.

† Diese Bedingungen könnten etwas abgeschwächt werden. So könnten wir auf die Verschiedenheit der $W_{\varrho,a}$ völlig verzichten und bei $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a}$ bloß dieses verlangen: es soll möglich sein, die Paare ϱ, σ mit $\varrho \neq \sigma$, $\varrho, \sigma = 1, \ldots, S_a$ derart in k Gruppen einzuteilen, daß innerhalb einer jeden dieser Gruppen die $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a}$ voneinander verschieden sind — wenn k für alle a eine feste Zahl ist und die weiter unten anzugebenden Bedingungen über die Größenverhältnisse der S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ gut genug erfüllt sind, macht dies nichts aus. Das heißt: wenige Durchbrechungen unserer Bedingungen schaden nicht. Wir gehen hierauf nicht näher ein. (Insbesondere ist der Fortfall der ersten Bedingung kein großer Gewinn: aus $W_{\varrho,a} = W_{\sigma,a}$, $W_{\varrho',a} = W_{\sigma',a}$ folgt ja schon $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a} = W_{\varrho',a} - W_{\sigma',a}$.)

Das ungünstige Resultat in diesem Falle rührt natürlich daher, daß eine solche Wahl der $\omega_{\lambda,\nu,a}$ durchaus nicht sinngemäß ist: die $E_{\nu,a}$ haben so dieselben Eigenfunktionen wie H, sind also mit ihm vertauschbar — und das sollte doch nicht der Fall sein (vgl. **I., 2.**)!

Indessen ist dies lediglich ein singuläres und ausnahmsweises Verhalten, bei der überwiegenden Mehrheit der in Frage kommenden Systeme $\omega_{\lambda,\nu,a}$ haben $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ die richtige Größenordnung. Aber ehe wir dies beweisen, wollen wir uns (unexakt!) darüber orientieren, was wir im besten Falle für die $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ erwarten dürfen. Zu diesem Zwecke gehen wir so vor: anstatt $\mathbf{M}_{\nu,a} = \mathrm{Max}_{\varrho \neq \sigma,\ \varrho,\sigma = 1,\ldots,S_a} \left(|(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})|^2\right)$, $\mathbf{N}_{\nu,a} = \mathrm{Max}_{\varrho = 1,\ldots,S_a}\left(\left\{(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}^2\right)$ über alle möglichen Systeme $\omega_{\lambda,\nu,a}$ zu mitteln (d. h. festzustellen, welche Werte es vorwiegend annimmt; wie die Mittelung definiert ist und wie sie verläuft, werden wir im Anhang des näheren sehen; vgl. auch die Diskussion in III, 1.), mitteln wir die $|(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})|^2$ $(\varrho_t \neq \sigma,\ \varrho,\ \sigma = 1,\ldots,S_a)$ bzw. $\left\{(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}^2$ $(\varrho = 1,\ldots,S_a)$ selbst und nehmen dann das Maximum. Wir ersetzen also das Mittel des Maximums durch das Maximum der Mittel — so entstehen falsche, und zwar zu kleine (d. h. zu günstige) Zahlen, aber für eine erste Orientierung mag dies genügen.

Wie im Anhang dieser Arbeit gezeigt werden wird, sind die Mittel von $|(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})|^2$ $(\varrho \neq \sigma)$, $(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a})$, $\left\{(E_{\nu,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\varrho,a}) - \frac{s_{\nu,a}}{S_a}\right\}^2$ bzw. gleich $\frac{s_{\nu,a}(S_a - s_{\nu,a})}{S_a(S_a^2-1)}$, $\frac{s_{\nu,a}}{S_a}$, $\frac{s_{\nu,a}(S - s_{\nu,a})}{S_a^2(S_a+1)}$, also wenn (was in praxi der Fall ist) $s_{\nu,a} \ll S_a$ gilt bzw. $\sim \frac{s_{\nu,a}}{S_a^2}, \frac{s_{\nu,a}}{S_a}, \frac{s_{\nu,a}}{S_a^2}$. Für $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ setzen wir daher versuchsweise $\frac{s_{\nu,a}}{S_a^2}$ ein, dann wird

$$\sum_1^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a}) = 2 \sum_1^{N_a} \frac{1}{S_a} = \frac{2N_a}{S_a}.$$

Dies ist klein, wenn N_a/S_a klein ist, d. h. wenn $\frac{\sum_1^{N_a} s_{\nu,a}}{N_a} = \frac{S_a}{N_a}$ groß ist. Also: die $s_{\nu,a}$ müssen im Mittel groß sein, d. h. die Phasenzellen. Dieses Resultat ist durchaus vernünftig, wir gehen daher jetzt daran, die $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ korrekt über die $\omega_{\lambda,\nu,a}$ zu mitteln.

5. Für das Mittel von $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$ über alle $\omega_{\lambda,\nu,a}$

$$\left(\text{mit } \sum_1^{N_a}{}_{\nu} \sum_1^{s_{\nu,a}}{}_{\lambda} P_{\omega_{\lambda,\nu,a}} = \Delta_a\right)$$

werden wir im Anhang die oberen Schranken $\frac{\ln S_a}{S_a}$ bzw. $\frac{9\, s_{\nu,a} \ln S_a}{S_a^2}$ finden. Wie man sieht, sind sie $\frac{S_a \ln S_a}{s_{\nu,a}}$- bzw. $9 \ln S_a$-mal größer als die in **4.** verwendeten Zahlen (man bedenke $1 \leqq s_{\nu,a} \leqq S_a$!), insbesondere ist die erste Abschätzung wesentlich schlechter als die zweite. Es ist möglich, daß sich unsere Abschätzungen noch wesentlich verbessern und denen aus **4.** nähern lassen — dies sei hervorgehoben, damit die Bedingungen, die wir für die Größenverhältnisse der S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ finden werden, richtig gewertet werden: sie sind allenfalls hinreichend, aber vielleicht nicht notwendig.

Durch Einsetzen der obigen Ausdrücke ergibt sich das Mittel von

$$\sum_1^{N_a}{}_{\nu} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})$$

als

$$\leqq \sum_1^{N_a}{}_{\nu} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} \left(\frac{\ln S_a}{S_a} + \frac{9\, s_{\nu,a} \ln S_a}{S_a^2}\right) = \ln S_a \cdot \left(\frac{9\, N_a}{S_a} + \sum_1^{N_a}{}_{\nu} \frac{1}{s_{\nu,a}}\right).$$

Wir führen das arithmetische und das harmonische Mittel der $s_{\nu,a}$ ($\nu = 1, \ldots, N_a$) ein:

$$\bar{s}_a = \frac{1}{N_a} \sum_1^{N_a}{}_{\nu} s_{\nu,a} = \frac{S_a}{N_a}, \quad \frac{1}{\bar{\bar{s}}_a} = \frac{1}{N_a} \sum_1^{N_a}{}_{\nu} \frac{1}{s_{\nu,a}},$$

dann ist der obige Ausdruck gleich $\ln S_a \left(\frac{9}{s_a} + \frac{N_a}{\bar{\bar{s}}_a}\right)$. Wegen $\bar{\bar{s}}_a \leqq \bar{s}_a$ und $N_a \geqq 1$ (dies ist die gerechtfertigte Annahme, daß viele Phasenzellen auf der Energiefläche liegen) ist dies $\sim \ln S_a \cdot \frac{N_a}{\bar{\bar{s}}_a}$. Wann ist dieser Ausdruck klein?

Jedenfalls muß $\bar{s}_a \geqq \bar{\bar{s}}_a \geqq N_a$, $\ln \bar{s}_a \geqq \ln N_a$ sein, also können wir $\ln S_a = \ln \bar{s}_a + \ln N_a$ durch $\ln \bar{s}_a$ ersetzen. Also ist die Bedingung diese:

$$\ln \bar{s}_a \cdot \frac{N_a}{\bar{\bar{s}}_a} \ll 1, \quad \frac{N_a}{\bar{\bar{s}}_a} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a},$$

d. h.

$$\sum_1^{N_a}{}_{\nu} \frac{1}{s_{\nu,a}} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a}.$$

Dies besagt, daß die $s_{\nu,a}$ im Verhältnis zu ihrer Anzahl N_a recht groß sein müssen (d. h. die Phasenzellen im Verhältnis zu ihrer Zahl auf einer Energiefläche), und nicht nur, wie in **4.**, groß schlechthin. Was das für die Verteilung der $s_{\nu,a}$ genauer bedeutet, werden wir noch prüfen.

Es sei aber nochmals auf den provisorischen Charakter unserer Abschätzungen hingewiesen. Es ist möglich, daß die obige Verschärfung der Forderung über die Größe der Phasenzellen wirklich notwendig ist, damit Ergodensatz und H-Theorem gelten. Vielleicht ist sie aber nur durch die Unvollkommenheit unserer Abschätzungsmethoden veranlaßt, so daß in Wahrheit schon die Bedingung $\bar{s}_a \gg 1$ aus **4.** genügt. Es wäre von Interesse, hier Klarheit zu schaffen.

III. Diskussion der Resultate.

1. Wir formulieren zusammenfassend das bisher Erreichte. Wir zeigten:

Sei ψ irgend ein Zustand, ψ_t der daraus nach Ablauf der Zeit t ($\gtrless 0$) hervorgehende Zustand, $\boldsymbol{U}_\psi$ seine mikrokanonische Gesamtheit (vgl. **I., 3.**), $\boldsymbol{H}$ der Energieoperator, $W_{\varrho,a}$ seine Eigenwerte ($a = 1, 2, \ldots$; $\varrho = 1, \ldots, S_a$; bloß die mit verschiedenen a sind voneinander makroskopisch unterscheidbar, vgl. **I., 2.**) — sowohl ψ wie $\boldsymbol{H}$ sind die exakten (nicht die makroskopischen!) Ausdrücke. Wir machen über $\boldsymbol{H}$ die Annahme, daß (bei festem a) alle $W_{\varrho,a}$ voneinander verschieden sind, und ebenso alle $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a}$, $\varrho \neq \sigma$, d. h. daß $\boldsymbol{H}$ innerhalb einer makroskopisch untrennbaren Gruppe von Termen keine Entartungen hat und keine Resonanzen mit einem (virtuellen) zweiten ebensolchen System†. (Nicht allzu häufige Durchbrechungen dieser Verbote sind zulässig.) Dann gilt für den Erwartungswert einer jeden makroskopisch meßbaren Größe $\boldsymbol{A}$ und für die Entropie im Zeitmittel:

$$M_t\{(E_{\boldsymbol{A}}(\boldsymbol{U}_\psi) - E_{\boldsymbol{A}}(\psi_t))^2\} \leqq \bar{\eta}^2 \cdot \mathrm{Max}_{a=1,2,\ldots}\left(\sum_1^{N_a}{}_\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}}(\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})\right),$$

$$M_t\{|S(\boldsymbol{U}_\psi) - S(\psi_t)|\} \leqq \mathrm{Max}_{a=1,2,\ldots}\left(\sum_1^{N_a}{}_\nu \frac{S_a}{s_{\nu,a}}(\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})\right).$$

[Vgl. **II., 3.**; es genügt, das Max auf diejenigen a zu beziehen, deren (makroskopische) Energieflächen in der mikrokanonischen Gesamtheit $\boldsymbol{U}_\psi$

† Wenn nämlich $W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a} = W_{\varrho',a} - W_{\sigma',a}$ ist, so hat der Zustand $\varphi_{\varrho,a}$ beim ersten und der Zustand $\varphi_{\sigma',a}$ beim zweiten System dieselbe Gesamtenergie wie $\varphi_{\varrho',a}$ beim ersten und $\varphi_{\sigma,a}$ beim zweiten.

vorkommen ($u_a = (\mathcal{A}_a \psi, \psi) \neq 0$) — in praxi ist dies meistens nur ein a. $\bar{\eta}^2$ ist das mikrokanonische Mittel von $\mathcal{A}^2$, also ein Maß für dessen Größenordnung.]

Der Ergodensatz und das H-Theorem gelten also ausnahmslos (d. h. für alle ψ), wenn diese $\sum_1^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})$ klein sind. Über das Erfülltsein dieser Bedingung, in die außer S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ (und $\mathcal{A}_a$) auch die $\omega_{\lambda,\nu,a}$ eingehen (in den $\mathbf{M}_{\nu,a}$, $\mathbf{N}_{\nu,a}$), können wir folgendes aussagen: Wenn

$$\sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,a}} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a} \qquad \left(\bar{s}_a = \frac{1}{N_a} \sum_1^{N_a} s_{\nu,a} = \frac{S_a}{N_a}\right)$$

gilt, d. h. wenn die Phasenzellen $\mathcal{E}_{\nu,a}$ groß sind im Verhältnis zu ihrer Zahl auf einer Energiefläche $\mathcal{A}_a$, so ist sie für die erdrückende Mehrheit der $\omega_{\lambda,\nu,a}$ erfüllt — d. h. das $\omega_{\lambda,\nu,a}$-Mittel von $\sum_1^{N_a} \frac{S_a}{s_{\nu,a}} (\mathbf{M}_{\nu,a} + \mathbf{N}_{\nu,a})$ ist klein†.

Die wirkliche Bedingung für die Gültigkeit der zwei Sätze kann also auch für $\sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,}} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a}$ durchbrochen werden, d. h. auch in diesem Falle kann die makroskopische Meßtechnik (die $\omega_{\lambda,\nu,a}$) so geschickt gewählt werden, daß die beiden Sätze nicht gelten. Bei der erdrückenden Mehrheit der makroskopischen Einstellungen gelten aber beide Sätze ausnahmslos (d. h. für alle ψ und $\mathcal{A}$).

2. Fassen wir die Bedingung $\sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,a}} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a}$ näher ins Auge. Wenn alle $s_{\nu,a}$ (a fest!) einander ungefähr gleich wären, so würde dies $\frac{N_a}{\bar{s}_a} \ll \frac{1}{\ln \bar{s}_a}$, $\frac{\bar{s}_a}{\ln \bar{s}_a} \gg N_a$ bedeuten — d. h. um ein wenig mehr als $\bar{s}_a \gg N_a$, die Aussage, daß die Phasenzellen groß sind im Verhältnis zu ihrer Zahl auf der Energiefläche. Wenn aber unter den $s_{\nu,a}$ wesentlich verschiedene vorkommen, ist bereits größte Vorsicht am Platze: ein einziges $s_{\nu,a}$, das nicht $\gg 1$ ist, bewirkt schon, daß $\sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,a}}$ nicht $\ll 1$ ist,

† Man beachte: wir haben nicht etwa gezeigt, daß für jedes gegebene ψ oder $\mathcal{A}$ Ergodensatz und H-Theorem für die meisten $\omega_{\lambda,\nu,a}$ gelten, sondern daß sie für die meisten $\omega_{\lambda,\nu,a}$ allgemein gelten, d. h. für alle ψ und $\mathcal{A}$. Letzteres ist natürlich viel mehr als das erstere.

d. h. das Durchbrechen unserer Bedingung. Andererseits sind die $s_{\nu,a}$ voneinander stark verschieden: denn $\ln s_{\nu,a}$ ist als Entropie des Gemisches $\frac{1}{s_{\nu,a}} \boldsymbol{E}_{\nu,a}$ aufzufassen, welches ein allgemeines in der Phasenzelle $\boldsymbol{E}_{\nu,a}$ befindliches System charakterisiert† — und es genügt, sich die Verhältnisse der Gastheorie zu vergegenwärtigen, um einzusehen, daß auf einer Energiefläche im allgemeinen Phasenzellen mit wesentlich verschiedenen Entropien liegen. (Gerade deren Vorhandensein macht das H-Theorem zu einer wesentlichen Aussage!) Wenn der größte vorkommende (makroskopisch wahrnehmbare!) Entropieunterschied σ beträgt, so ist stets $|\ln s_{\mu,a} - \ln s_{\nu,a}| \leqq \sigma$, also

$$s_{\nu,a} \geqq \bar{s}_a e^{-\sigma}, \quad \sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,a}} \leqq \frac{e^\sigma N_a}{\bar{s}_a},$$

so daß wir $\frac{\bar{s}_a}{\ln \bar{s}_a} \gg e^\sigma N_a$ verlangen müssen.

Diese Relation zeigt indessen, daß die Gefahr nur scheinbar ist: wegen der Kleinheit von h, das in die linke Seite eingeht (mit $h \to 0$ ist $\bar{s}_a \to \infty$, vgl. Einleitung **6.**) und in die rechte nicht, ist sie unter normalen Umständen erfüllt. Wir glauben hierauf nicht näher eingehen zu müssen.

3. Es bleibt noch übrig, uns die Tragweite der Bedingungen für die Eigenwerte von $\boldsymbol{H}$ klarzumachen, indem wir sie an den bekannten klassischen Beispielen und Gegenbeispielen zum Ergodensatz und zum H-Theorem exemplifizieren.

Sei K ein Kasten, in welchem N Korpuskeln $k_1, \ldots, k_N$ herumfliegen, d. h. ein Gas; wir nehmen alternativ an,

α) daß zwischen den Korpuskeln keinerlei Wechselwirkungen bestehen, ja daß nicht einmal Stöße vorkommen (d. h. daß sie sich ungehemmt durchdringen können);

β) daß Wechselwirkungen und Stöße da sind.

Im Falle α gelten die zwei Sätze bekanntlich nicht (weil jede Geschwindigkeitsverteilung beliebig lange Zeit existieren kann, nicht nur die Maxwellsche), im Falle β erwartet man dagegen, daß sie erfüllt sind. (Ganz analog ist die Situation in einem Strahlungshohlraum, in

† Dies folgt einerseits aus früheren Betrachtungen, andererseits ist es aber auch im Sinne der Boltzmannschen Entropiedefinition klar: denn die Phasenzelle $\boldsymbol{E}_{\nu,a}$ enthält $s_{\nu,a}$ Zustände.

dem nur reflektiert wird.) Wie ist dieses Verhalten vom Standpunkt unserer Bedingungen aus zu verstehen?

Da bezüglich der S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ und $E_{\nu,a}$ kaum ein Unterschied zwischen α und β besteht, muß es an der H-Bedingung liegen. Betrachten wir zunächst jedes Teilchen für sich allein in K, seine Energieeigenwerte sind dann $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$† Die Energieeigenwerte von ganz K sind dann im Falle α alle $\sum_1^\infty {}_\nu z_\nu \varepsilon_\nu \left(z_\nu = 0, 1, \ldots; \sum_1^\infty {}_\nu z_\nu = N \right)$, im Falle β sind diese noch etwas abgeändert — um so weniger, je schwächer die Wechselwirkung ist. Wegen der Gleichheit der Teilchen besteht hier eigentlich im allgemeinen die $N!$-fache „Vertauschungsentartung“ ††, also ein Verstoß gegen die erste Bedingung über die Energieeigenwerte. Da aber entweder die Fermi-Diracsche oder die Bose-Einsteinsche Statistik gilt, d. h. nur in allen Teilchen antisymmetrische bzw. symmetrische Wellenfunktionen zulässig sind †††, fallen diese Entartungen wieder fort ††††. Hier besteht also keine Schwierigkeit. Dagegen besteht im Falle α eine Reihe von Beziehungen von der durch die zweite Bedingung verbotenen Form:

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \cdots) - (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \cdots) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_4 + \cdots) - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4 + \cdots) \text{ usw.}$$

Im Falle β ist dies nicht der Fall, da die vier angegebenen Terme von K auf ganz verschiedene Weise gestört werden, und zwar kommt es dabei auf die absolute Größe der Störung (d. h. der Wechselwirkung) offenbar gar nicht an.

Im Verhalten gegenüber der Bedingung

$$W_{\varrho,a} - W_{\sigma,a} \neq W_{\varrho',a} - W_{\sigma',a}$$

liegt also der innere Grund für den verschiedenen Charakter von α und β.

---

† Wir nehmen $k_1, \ldots, k_N$ als gleich und voneinander prinzipiell ununterscheidbar an. Wenn sie verschieden sind, so hat jedes k_n ($n = 1, \ldots, N$) ein anderes Termspektrum $\varepsilon_{n1}, \varepsilon_{n2}, \ldots$ Die Diskussion erfolgt dann ähnlich wie im Texte, nur daß die gleich zu erörternde Entartungsgefahr nicht besteht, α kollidiert wieder mit der zweiten Bedingung für die H-Eigenwerte, β nicht.

†† Im Falle α, im Falle β sind die Entartungsgrade die Grade der irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Gruppe von N Elementen. Vgl. E. Wigner, ZS. f. Phys. **40** und **43**, 1927.

††† Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 1927, sowie P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 1926.

†††† Im Falle der Fermi-Diracschen Statistik ist allerdings nur $z_\nu = 0,1$ zulässig, doch stört dies unsere Überlegungen nicht.

Anhang.

1. Die in **II., 4., 5.** benutzten Eigenschaften der Verteilungen von $|(\boldsymbol{E}_{\nu,a}\boldsymbol{\varphi}_{\varrho,a}, \boldsymbol{\varphi}_{\sigma,a})|^2$ $(\varrho \neq \sigma)$ und $(\boldsymbol{E}_{\nu,a}\boldsymbol{\varphi}_{\varrho,a}, \boldsymbol{\varphi}_{\varrho,a})$ müssen noch hergeleitet werden. Zunächst müssen wir aber noch näher erläutern, wie hier überhaupt von einer statistischen Verteilung die Rede sein kann.

Wir hatten in **II., 4.** darauf hingewiesen, daß alles von $\boldsymbol{E}_{\nu,a}$ Abhängige letzten Endes von den $\omega_{\lambda,\nu,a}$ abhängt, und daß wir unter Mittelung eine Mittelung über diese $\omega_{\lambda,\nu,a}$ verstehen: da S_a, N_a, $s_{\nu,a}$ und $\boldsymbol{\Delta}_a$ gegeben sind, sind sie an die Bedingung $\sum_{1}^{N_a}{}_{\nu} \sum_{1}^{s_{\nu,a}}{}_{\lambda} \boldsymbol{P}_{\omega_{\lambda,\nu,a}} = \boldsymbol{\Delta}_a$ gebunden und bestimmen ihrerseits die $\boldsymbol{E}_{\nu,a}$ nach $\sum_{1}^{s_{\nu,a}}{}_{\lambda} \boldsymbol{P}_{\omega_{\lambda,\nu,a}} = \boldsymbol{E}_{\nu,a}$. Ferner erwähnten wir, daß alle solchen Systeme aus einem unter ihnen, etwa $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$, durch unitär-lineare Transformationen entstehen. Wenn wir also $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ irgendwie festlegen, so können wir ebensogut sagen, daß wir über die Gesamtheit der unitären Transformationsmatrizen [in $\sum_{1}^{N_a}{}_{\nu} s_{\nu,a} = S_a$ Dimensionen, sie führen die $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ in die $\omega_{\lambda,\nu,a}$ über (a fest!)] mitteln. Wir müßten diese Matrizen mit $\{\xi_{\lambda,\nu|\lambda',\nu'}\}$ bezeichnen, indem wir für Zeilen die doppelte Indizierung λ, ν verwenden, und für Spalten ebenso λ', ν', der Indizierung von $\omega_{\lambda,\nu,a}$ und $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ entsprechend (es soll ja $\omega_{\lambda,\nu,a} = \sum_{1}^{N_a}{}_{\lambda'} \sum_{1}^{s_{\nu,a}}{}_{\nu'} \xi_{\lambda,\nu|\lambda',\nu'} \bar{\omega}_{\lambda',\nu',a}$ sein) — wir ziehen aber vor, dafür eine laufende Indizierung $\xi_{\varrho|\varrho'}$ $(\varrho, \varrho' = 1, \ldots, S_a)$ einzuführen. Nunmehr müssen wir erklären, wie über die Gesamtheit der S_a-dimensionalen unitären Matrizen $\{\xi_{\varrho|\varrho'}\}$ gemittelt werden soll.

Wir wünschen so zu mitteln, daß dabei kein Bezugssystem $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ vor den anderen ausgezeichnet wird. Wenn nun $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ ein anderes solches Bezugssystem ist, $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a} = \sum_{1}^{N_a}{}_{\lambda} \sum_{1}^{s_{\nu,a}}{}_{\nu} \tilde{\xi}_{\lambda,\nu|\lambda',\nu'} \bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ (wir schreiben jetzt auch $\tilde{\xi}_{\lambda,\nu|\lambda',\nu'}$ in $\tilde{\xi}_{\varrho|\varrho'}$ um), so besteht zwischen den Matrizen $\{\xi_{\varrho|\varrho'}\}$ und $\{\xi'_{\varrho|\varrho'}\}$ (desselben Systems $\omega_{\lambda,\nu,a}$) in bezug auf $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ bzw. $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ die Relation $\{\xi'_{\varrho|\varrho'}\} = \{\xi_{\varrho|\varrho'}\}\{\tilde{\xi}_{\varrho|\varrho'}\}$, d. h.

$$\xi'_{\varrho|\varrho''} = \sum_{1}^{S_a}{}_{\varrho'} \xi_{\varrho|\varrho'} \tilde{\xi}_{\varrho'|\varrho''}.$$

Das Mittelungsverfahren muß also so beschaffen sein, daß es gegenüber Transformationen von der obigen Form $\{\xi_{\varrho|\varrho'}\} \to \{\xi'_{\varrho|\varrho'}\}$ invariant ist (für jede feste unitäre Matrix $\{\tilde{\xi}_{\varrho|\varrho'}\}$). Ein solches Mittelungsverfahren über die unitäre Gruppe existiert nun, und zwar ist es durch die obige Forderung völlig bestimmt, es wurde von Weyl angegeben†. Wir werden indessen hier seine allgemeinen Formeln nicht brauchen, sondern mit alleiniger Hilfe der Invarianzeigenschaften dieser Mittelungsmethode ans Ziel kommen. Es sei noch erwähnt, daß (wie l. c. gezeigt wird) das genannte Mittelungsverfahren auch gegenüber der Transformation $\{\xi_{\varrho|\varrho'}\} \to \{\xi''_{\varrho|\varrho'}\}$ invariant ist, welche durch die Relation $\{\xi''_{\varrho|\varrho'}\} = \{\tilde{\xi}_{\varrho|\varrho'}\}\{\xi_{\varrho|\varrho'}\}$, d. h. $\xi''_{\varrho|\varrho''} = \sum_1^{S_a} {}_{\varrho'} \tilde{\xi}_{\varrho|\varrho'} \xi_{\varrho'|\varrho''}$ vermittelt wird.

Zweitens bringen wir noch einige formale Vereinfachungen an. Da die Reihenfolge der $\nu = 1, \ldots, N_a$ belanglos ist, genügt es, $\boldsymbol{E}_{1,a}$ zu betrachten. Bei der Ersetzung der Indizes λ, ν durch ϱ können wir es so einrichten, daß die $\lambda, 1$ in $\varrho = 1, \ldots, s_{1,a}$ übergehen. Ferner legen wir das Bezugssystem $\bar{\omega}_{\lambda,\nu,a}$ fest: es sei das System der $\varphi_{\varrho,a}$, womit gleichzeitig die Umindizierung vollzogen ist. Somit wird:

$$(\boldsymbol{E}_{1,a}\varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a}) = \sum_1^{s_{1,a}} {}_\tau (\boldsymbol{P}_{\omega_{\tau,a}} \varphi_{\varrho,a}, \varphi_{\sigma,a})$$

$$= \sum_1^{s_{1,a}} {}_\tau (\varphi_{\varrho,a}, \omega_{\tau,a})(\omega_{\tau,a}, \varphi_{\sigma,a}) = \sum_1^{s_{1,a}} {}_\tau \xi^*_{\tau,\varrho} \xi_{\tau,\sigma}$$

Schließlich lassen wir die überflüssigen Indizes ν, a weg, so daß S_a, N_a, s_{1a}, $\boldsymbol{\Delta}_a$, $\boldsymbol{E}_{1,a}$, $\varphi_{\varrho,a}$, $\mathbf{M}_{1,a}$, $\mathbf{N}_{1,a}$ in $S, N, s, \boldsymbol{\Delta}, \boldsymbol{E}, \varphi_\varrho, \mathbf{M}, \mathbf{N}$ übergehen.

Unsere Aufgabe ist also: wenn $\{\xi_{\varrho|\varrho'}\}$ alle S-dimensionalen unitären Matrizen durchläuft, mit dem vorhin skizzierten Mittelungsverfahren die Verteilungen von

$$|(\boldsymbol{E}\varphi_\varrho, \varphi_\sigma)|^2 = \left| \sum_1^s {}_\tau \xi^*_{\tau,\varrho} \xi_{\tau,\sigma} \right|^2 \qquad (\varrho \neq \sigma)$$

und

$$(\boldsymbol{E}\varphi_\varrho, \varphi_\varrho) = \sum_1^s {}_\tau |\xi_{\tau,\varrho}|^2$$

zu untersuchen.

† Math. ZS. **23**, 1925.

2. Zunächst eine Hilfsbetrachtung. Wir stellen die Wertverteilung von $\sum_1^s \varrho\, x_\varrho^2$ fest, wenn der Vektor $\{x_1, \ldots, x_S\}$ die Einheitskugeloberfläche $\sum_1^S x_\varrho^2 = 1$ durchläuft, und zwar vorerst mit reellen x_ϱ. D. h. wir bestimmen $W(u)$, wo $W(u)\,du$ die (geometrische) Wahrscheinlichkeit für $u \leqq \sum_1^s \varrho\, x_\varrho^2 \leqq u + du$ $(0 \leqq u \leqq 1)$ ist†. Durch einfache geometrische Betrachtungen, die wir hier nicht wiederzugeben brauchen, erkennt man, daß $W(u)$ dem Ausdruck $u^{\frac{s}{2}-1}(1-u)^{\frac{S-s}{2}-1}$ proportional ist, der von u unabhängige Proportionalitätsfaktor ist aus

$$\int_0^1 W(u)\,du = 1$$

zu bestimmen. Wenn nun $x_1, \ldots, x_S$ komplex sein dürfen, und daher

$$u \leqq \sum_1^s |x_\varrho|^2 \leqq u + du \quad \text{und} \quad \sum_1^S |x_\varrho|^2 = 1$$

zu betrachten sind, so ist zu erwägen, daß alles beim alten bleibt, wenn wir die Real- und Imaginärteile der x_ϱ als reelle kartesische Koordinaten ansehen. Somit sind einfach s, S durch $2s$, $2S$ zu ersetzen. Dann wird $W(u)$ proportional $u^{s-1}(1-u)^{S-s-1}$, der Faktor wird aus der Normierung zu $\dfrac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}$ bestimmt. Das Mittel von $\left(\sum_1^s |x_\varrho|^2\right)^n$ ist folglich

$$\begin{aligned}
&\int_0^1 \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}\, u^{s-1}(1-u)^{S-s-1}\cdot u^n \cdot du \\
&\quad = \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \int_0^1 u^{s+n-1}(1-u)^{S-s-1}\,du \\
&\quad = \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}\,\frac{(s+n-1)!\,(S-s-1)!}{(S+n-1)!} \\
&\quad = \frac{s\,(s+1)\ldots(s+n-1)}{S(S+1)\ldots(S+n-1)}.
\end{aligned}$$

† Es handelt sich um die Oberflächenbestimmung der s-dimensionalen Kalotte auf der S-dimensionalen Einheitskugel.

3. Kehren wir zu den unitären $\{\xi_{\varrho/\varrho'}\}$ zurück, wir schreiben zur Abkürzung $e_{\varrho,\sigma} = \sum_1^s{}_\tau \xi^*_{\tau,\varrho}\xi_{\tau,\sigma}$. Wegen der in **1.** angeführten Gründe haben alle $e_{\varrho,\sigma}$ $(\varrho \neq \sigma)$ dieselbe Wahrscheinlichkeitsverteilung, und ebenso alle $e_{\varrho,\varrho}$†.

In $e_{\varrho,\varrho} = \sum_1^s{}_\tau |\xi_{\tau,\varrho}|^2$ kommt nur die ϱ-te Spalte von $\{\xi_{\varrho/\varrho'}\}$ vor, über diese kann so gemittelt werden, wie es in **2.** über die Einheitskugel geschah (dies folgt leicht aus den Invarianzeigenschaften unseres Mittels). Daher ist (mit $\mathfrak{M}$ bezeichnen wir das Mittel)

$$\mathfrak{M}(e_{\varrho\varrho}) = \frac{s}{S}, \quad \mathfrak{M}(e^2_{\varrho\varrho}) = \frac{s(s+1)}{S(S+1)},$$

$$\mathfrak{M}\left(\left(e_{\varrho\varrho} - \frac{s}{S}\right)^2\right) = \mathfrak{M}(e^2_{\varrho\varrho}) - \frac{2s}{S}\mathfrak{M}(e_{\varrho\varrho}) + \frac{s^2}{S^2} = \frac{s(s+1)}{S(S+1)} - \frac{s^2}{S^2} = \frac{s(S-s)}{S^2(S+1)}.$$

Ferner folgert man aus $E^2 = E$

$$e_{\varrho\varrho} = \sum_1^s{}_\sigma |e_{\varrho\sigma}|^2 = e^2_{\varrho\varrho} + \sum_1^s{}_{\varrho \neq \sigma} |e_{\varrho\sigma}|^2.$$

Wegen der Gleichheit der $\mathfrak{M}(|e_{\varrho\sigma}|^2)$ $(\varrho \neq \sigma)$ ist also

$$\mathfrak{M}(|e_{\varrho\sigma}|^2) = \frac{1}{S-1}(\mathfrak{M}(e_{\varrho\varrho}) - \mathfrak{M}(e^2_{\varrho\varrho})) = \frac{1}{S-1}\left(\frac{s}{S} - \frac{s(s+1)}{S(S+1)}\right) = \frac{s(S-s)}{S(S^2-1)}.$$

Die in **II., 4.** verwendeten Mittelwerte sind somit bestimmt, und zwar im Einklang mit den dortigen Werten.

Jetzt gilt es, die Verteilungen von $|e_{\varrho\sigma}|^2$ $(\varrho \neq \sigma)$ und von $\left(e_{\varrho\varrho} - \frac{s}{S}\right)^2$ zu untersuchen, um die Mittel von **M**, **N** aus **II., 5.** zu bestimmen.

4. Das letztere ist das leichtere: wir wissen schon, daß $u \leqq e_{\varrho\varrho} \leqq u + du$ $(0 \leqq u \leqq 1)$ die Wahrscheinlichkeit $W(u)\,du$ (vgl. **2.**) hat. Sei a

† Das Vertauschen von Zeilen und von Spalten gehört zu den dort angeführten Transformationen.

eine Zahl > 0, $\leqslant \frac{s^2}{S^2}$, dann ist die Wahrscheinlichkeit von $\left(e_{\varrho\varrho} - \frac{s}{S}\right)^2 \geqq a$ (man beachte, daß die linke Seite gewiß $\leqq 1$ ist, da $0 \leqq e_{\varrho\varrho} \leqq 1$ ist)

$$\left(\int_0^{\frac{s}{S} - \sqrt{a}} + \int_{\frac{s}{S} + \sqrt{a}}^1\right) W(u)\, du$$

$$= \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \left(\int_0^{\frac{s}{S} - \sqrt{a}} + \int_{\frac{s}{S} + \sqrt{a}}^1\right) u^{s-1} (1-u)^{S-s-1}\, du.$$

Die logarithmische Ableitung des Integranden ist

$$\frac{s-1}{u} - \frac{S-s-1}{1-u} = \frac{1}{u(1-u)} ([s-1] - [S-2]\,u),$$

also nimmt er bei Annäherung gegen $u = \frac{s-1}{S-2}$ stets zu. Diese Stelle ist $< \frac{s}{S}$, und zwar um $\frac{s}{S} - \frac{s-1}{S-1} + \frac{S-2s}{S(S-1)} \leqq \frac{1}{S}$, wenn also $a \geqq \frac{1}{S^2}$ ist, so liegt es noch im Intervall $\frac{s}{S} \pm \sqrt{a}$. Im Integrationsgebiet nimmt daher der Integrand sein Maximum für $u = \frac{s}{S} \pm \sqrt{a}$ an (wir entscheiden nicht wo). Daher können wir den ganzen Ausdruck abschätzen, er ist

$$\leqq \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \left(\frac{s}{S} \pm \sqrt{a}\right)^{s-1} \left(1 - \frac{s}{S} \mp \sqrt{a}\right)^{S-s-1}$$

Jetzt machen wir von $1 \leqslant s \leqslant S$ Gebrauch, dann ist der erste Faktor (auf Grund der Stirlingschen Formel) $\sim \sqrt{\frac{s}{2\pi}} \left(\frac{s}{S}\right)^{-s} \left(1 - \frac{s}{S}\right)^{S-s}$ und der zweite $\sim \frac{S}{s} \left(\frac{s}{S} \pm \sqrt{a}\right)^{s} \left(1 - \frac{s}{S} \mp \sqrt{a}\right)^{S-s}$. Das Ganze ist somit

$$\sim \frac{S}{\sqrt{2\pi s}} \left(1 \pm \frac{S}{s}\sqrt{a}\right)^{s} \left(1 \mp \frac{S}{S-s}\sqrt{a}\right)^{S-s}$$

$$= \frac{S}{\sqrt{2\pi s}}\, e^{s \ln\left(1 \pm \frac{S}{s}\sqrt{a}\right) + (S-s)\ln\left(1 \mp \frac{S}{S-s}\sqrt{a}\right)}$$

Der Exponent ist

$$\leqq \pm s\frac{S\sqrt{a}}{s} - s\frac{S^2 a}{2s^2} \pm s\frac{S^3 a\sqrt{a}}{3s^3} \mp (S-s)\frac{S}{S-s}\sqrt{a}$$

$$= -\frac{S^2 a}{2s} \pm \frac{S^3 a\sqrt{a}}{3s^2}.$$

Wegen $\frac{s\sqrt{a}}{S} < 1$ ist das zweite Glied klein gegen das erste, also unser Ausdruck $\lesssim \frac{S}{\sqrt{2\pi s}} e^{-\Theta\frac{S^2 a}{2s}}$ (Θ irgend eine Zahl < 1).

Dies bezog sich auf die Wahrscheinlichkeit von $\left(e_{\varrho\varrho} - \frac{s}{S}\right)^2 \geqq a$ für ein festes $\varrho = 1, \ldots, S$, diejenige, die dafür maßgebend ist, daß dies für ein beliebiges ϱ eintritt $\left[\text{d. h. für } \mathbf{N} = \mathrm{Max}_{\varrho=1,\ldots,S}\left(\left(e_{\varrho\varrho} - \frac{s}{S}\right)^2\right) \geqq a\right]$, ist höchstens das S-fache. Also $\lesssim \frac{S^2}{\sqrt{2\pi s}} e^{-\Theta\frac{S^2 a}{2s}}$. Den Mittelwert von $\mathbf{N}$ schätzen wir nun in zwei Teilen ab: für Werte $\geqq 0, \leqq a$ ist die Wahrscheinlichkeit allenfalls $\leqq 1$, für Werte $\geqq a, \leqq 1$ gilt die obige Grenze. Also:

$$\mathfrak{M}(N) \lesssim a + \frac{S^2}{\sqrt{2\pi s}} e^{-\Theta\frac{S^2 a}{2s}}.$$

Für a kann hier jede Zahl $\geqq \frac{1}{S^2}$, $< \frac{s^2}{S^2}$ gewählt werden, wir setzen $a = \frac{8s\ln S}{\Theta . S^2}$. (Das leistet alles, wenn $s > \ln S$ ist, und dies muß wegen der Schlußbedingung von **II., 5.** ohnehin stattfinden †.) Dann wird unsere obere Grenze

$$\frac{8s\ln S}{\Theta . S^2} + \frac{S^2}{\sqrt{2\pi s}} e^{-4\ln S} = \frac{8s\ln S}{\Theta . S^2} + \frac{1}{\sqrt{2\pi s}\, S^2} \sim \frac{8s\ln S}{\Theta . S^2}.$$

---

† Aus $\sum_1^{N_a} \frac{1}{s_{\nu,a}} < \frac{1}{\ln \bar{s}_a}$ folgt $s_{\nu,a} > \ln \bar{s}_a$. Anders geschrieben (vgl. dort): $\frac{N_a \ln S_a}{\bar{s}_a} < 1$, $\frac{S_a \ln S_a}{\bar{s}\ \bar{s}_a} < 1$, also erst recht $\frac{S_a}{\bar{s}_a^2} \leq 1$, $\bar{s}_a \geq \sqrt{S_a}$, $\ln s_a \geq \frac{1}{2}\ln S_a$. Somit muß $s_{\nu,a} > \ln S_a$ sein, d. h. $s > \ln S$.

Wenn also die Prämisse $1 \ll s \ll S$ stark genug erfüllt ist, ist das obige Mittel gewiß $\leqq \frac{9\,s \ln S}{S^2}$.

5. Es bleibt noch die Verteilung von $|c_{\varrho\sigma}|^2$ $(\varrho \neq \sigma)$ zu diskutieren. Wir bezeichnen die ϱ-te und σ-te Spalte von $\{\xi_{\tau|\tau'}\}$ mit $\xi = \{\xi_{1|\varrho}, \ldots, \xi_{S|\varrho}\}$, $\eta = \{\xi_{1|\sigma}, \ldots, \xi_{S|\sigma}\}$, ferner sei $\tilde{\xi} = \{\xi_{1|\varrho}, \ldots, \xi_{s|\varrho}, 0, \ldots, 0\}$. (Für solche Vektoren $\zeta = \{\zeta_1, \ldots, \zeta_S\}$, $\chi = \{\chi_1, \ldots, \chi_S\}$ benutzen wir auch die Symbole $(\zeta, \chi) = \sum_1^S{}_\tau \zeta_\tau \chi_\tau^*$, $|\zeta| = \sqrt{(\zeta, \zeta)} = \sqrt{\sum_1^S{}_\tau |\zeta_\tau|^2}$. Es ist $|c_{\varrho\sigma}|^2 = |(\tilde{\xi}, \eta)|^2$, wobei die Vektoren ξ, η als Spalten einer unitären Matrix den Bedingungen $|\xi| = 1$, $|\eta| = 1$, $(\xi, \eta) = 0$ unterworfen sind. (D. h. beide liegen auf der Einheitskugel und sind zueinander orthogonal.)

Wir zerlegen $\tilde{\xi}$ in eine mit ξ parallele und eine zu ξ orthogonale Komponente: $\tilde{\xi} = (\tilde{\xi}, \xi) \cdot \xi + \tilde{\tilde{\xi}}$. Dann ist ebensogut $|c_{\varrho\sigma}|^2 = |(\tilde{\tilde{\xi}}, \eta)|^2$ Bei festgehaltenem ξ (und $\tilde{\xi}, \tilde{\tilde{\xi}}$) haben wir also zwei zu ξ orthogonale Vektoren, $\tilde{\tilde{\xi}}$ und η, von denen der erste fest ist und der zweite auf der Oberfläche einer $S-1$-dimensionalen Einheitskugel frei variabel. Wir führen irgend ein $S-1$-dimensionales kartesisches Koordinatensystem hierfür ein, es sei $\eta = (y_1, \ldots, y_{S-1})$. Aus der Unitärinvarianz unserer Mittelbildung folgt, daß die Mittelung (bei festem $\xi = \{\xi_{1|\varrho}, \ldots, \xi_{S|\varrho}\}$) genau so zu erfolgen hat, als ob η im Sinne von 2. über die $S-1$-dimensionale Einheitskugel gemittelt würde. Ferner kommt es wegen der Unitärinvarianz bei $\tilde{\tilde{\xi}}$ offenbar nur auf seine Länge, $|\tilde{\tilde{\xi}}|$, an, wir können es also durch $\tilde{\tilde{\xi}} = \{|\tilde{\tilde{\xi}}|, 0, \ldots, 0\}$ ersetzen ($S-1$-dimensional!). Somit wollen wir zunächst die Verteilung von $|(\tilde{\tilde{\xi}}, \eta)|^2 = |\tilde{\tilde{\xi}}|^2 \cdot |y_1|^2$ für die $|\eta|^2 = \sum_1^{S-1}{}_\pi |y_\pi|^2 = 1$ bestimmen. Daß dies $\geqq u$, $\leqq u + du$ ist $(0 \leqq u \leqq |\tilde{\tilde{\xi}}|^2)$, besagt, daß $\frac{u}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^2} \leqq |y_1|^2 \leqq \frac{u}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^2} + \frac{du}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^2}$ ist, und hat die Wahrscheinlichkeit $W\left(\frac{u}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^2}\right) \frac{du}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^2}$, wo im $W(u)$ von 2. s, S durch 1, $S-1$ zu ersetzen sind. Also ist der Koeffizient von du:

$$\frac{S-1}{|\tilde{\tilde{\xi}}|^{2(S-1)}} (|\tilde{\tilde{\xi}}|^2 - u)^{S-2}.$$

Bisher war aber ξ festgehalten, jetzt gilt es, dieses (offenbar auch im Sinne von 2.) über die (S-dimensionale) Einheitskugel zu mitteln. In den Ausdruck für die Verteilung von $|e_{\varrho\sigma}|^2$ bei festem ξ geht nur $|\tilde{\tilde{\xi}}|^2$ ein, und es ist (weil $\tilde{\xi}$ zu $\xi - \tilde{\xi}$ und zu $\tilde{\tilde{\xi}} = \tilde{\xi} - (\xi, \tilde{\xi}) \cdot \tilde{\xi}$ orthogonal ist)

$$|\tilde{\xi}|^2 = (\tilde{\xi}, \tilde{\xi}) = (\xi, \tilde{\xi}), \quad |\tilde{\xi}|^2 = |(\xi, \tilde{\xi}) \cdot \xi|^2 + |\tilde{\tilde{\xi}}|^2 = |\tilde{\xi}|^4 + |\tilde{\tilde{\xi}}|^2,$$

$$|\tilde{\tilde{\xi}}|^2 = |\tilde{\xi}|^2 (1 - |\tilde{\xi}|^2).$$

Da $\xi = \{\xi_{1/\varrho}, \ldots, \xi_{S/\varrho}\}$ auf der Einheitskugel variiert, hat $w \leqq |\tilde{\xi}|^2 \leqq w + dw$ $(0 \leqq w \leqq 1)$, d. h. $w \leqq \sum_1^s {}_\tau |\xi_{\tau/\varrho}|^2 \leqq w + dw$, die Wahrscheinlichkeit $\dfrac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}\, w^{s-1} (1-w)^{S-s-1} \cdot dw$. Um die gesamte Wahrscheinlichkeitsdichte für $|e_{\varrho\sigma}|^2$ an der Stelle u zu gewinnen, müssen wir demnach

$$\frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}\, w^{s-1} (1-w)^{S-s-1} \cdot \frac{S-1}{(w(1-w))^{S-1}} \big(w(1-w) - u\big)^{S-2} \cdot dw$$

$$= \frac{(S-1)!\,(S-1)}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \cdot \frac{\big(w(1-w) - u\big)^{S-2}}{w^{S-s}(1-w)^s} \cdot dw$$

über alle $w \geqq 0, \leqq 1$ mit $u \leqq w(1-w)$ integrieren. Infolgedessen kommen für u überhaupt nur Werte $\leqq \frac{1}{4}$ in Betracht. Wir bestimmen gleich die Wahrscheinlichkeit von $|e_{\varrho\sigma}|^2 \geqq a$ (nach dem soeben Gesagten $0 \leqq a \leqq \frac{1}{4}$), dazu ist der obige Ausdruck über alle u, w mit $a \leqq u \leqq w(1-w)$ zu integrieren. D. h. über $\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - a} \leqq w \leqq \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - a}$, $a \leqq u \leqq w(1-w)$. Die u-Integration können wir ausführen:

$$\frac{(S-1)!\,(S-1)}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \int_{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}-a}}^{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}-a}} \int_a^{w(1-w)} \frac{\big(w(1-w) - u\big)^{S-2}}{w^{S-s}(1-w)^s}\, du\, dw$$

$$= \frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!} \int_{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}-a}}^{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}-a}} \frac{\big(w(1-w) - a\big)^{S-2}}{w^{S-s}(1-w)^s}\, dw.$$

Wir zerlegen das Integral in zwei Teile, $\int_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4}-a}}$ und $\int_{\frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4}-a}}^{\frac{1}{2}}$.

und führen in diese die neue Variable x durch $\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}-x}=w$ bzw. $\frac{1}{2}-\sqrt{\frac{1}{4}-x}=w$ ein. Beidemal ist $x=w(1-w)$, beidemal läuft x von a bis $\frac{1}{4}$. Durch Zusammenfassung beider Integrale entsteht

$$\frac{(S-1)!}{(s-1)!\,(S-s-1)!}\int_a^{\frac{1}{4}}(x-a)^{S-1}\Big[\big(\tfrac{1}{2}+\sqrt{\tfrac{1}{4}-x}\big)^{-(S-s)}\big(\tfrac{1}{2}-\sqrt{\tfrac{1}{4}-x}\big)^{-s}$$
$$+\big(\tfrac{1}{2}-\sqrt{\tfrac{1}{4}-x}\big)^{-(S-s)}\big(\tfrac{1}{2}+\sqrt{\tfrac{1}{4}-x}\big)^{-s}\Big]\frac{dx}{2\sqrt{\frac{1}{4}-x}}.$$

Schließlich führen wir die neue Variable $y=\frac{x-a}{\frac{1}{4}-a}$ ein, die von 0 bis 1 läuft. Dann wird der obige Ausdruck

$$\frac{(1-4a)^{S-1}(S-1)!}{2^{S-1}(s-1)!\,(S-s-1)!}\int_0^1 y^{S-1}$$
$$\Big[\big(1+\sqrt{1-4a}\sqrt{1-y}\big)^{-(S-s)}\big(1-\sqrt{1-4a}\sqrt{1-y}\big)^{-s}$$
$$+\big(1-\sqrt{1-4a}\sqrt{1-y}\big)^{-(S-s)}\big(1+\sqrt{1-4a}\sqrt{1-y}\big)^{-s}\Big]\frac{dy}{\sqrt{1-y}}.$$

Wir dividieren diese Wahrscheinlichkeit durch $(1-4a)^{S-1}$, dann hängt im übrigen Ausdruck nur noch $[\ldots]$ von a ab. Wie wir zeigen werden, nimmt dies für $a\to 0$ zu, also auch der genannte Bruch. Da aber für $a=0$ der Zähler (die Wahrscheinlichkeit) $=1$ ist, und der Nenner $\big((1-4a)^{S-1}\big)$ ebenfalls, ist damit bewiesen, daß der Bruch stets $\leqq 1$ ist, d.h. die Wahrscheinlichkeit immer $\leqq(1-4a)^{S-1}\leqq e^{-4a(S-1)}$.

Wenn $a\to 0$, so strebt $\sqrt{1-4a}\sqrt{1-y}$ wachsend gegen $\sqrt{1-y}$, es genügt also zu zeigen, daß

$$\big[(1+t)^{-(S-s)}(1-t)^{-s}+(1-t)^{-(S-s)}(1+t)^{-s}\big]$$

für $t>0$ wächst. In der Tat ist seine Ableitung

$$(1+t)^{-(S-s)}(1-t)^{-s}\Big(\frac{s}{1-t}-\frac{S-s}{1+t}\Big)$$
$$+(1-t)^{-(S-s)}(1+t)^{-s}\Big(\frac{S-s}{1-t}-\frac{s}{1+t}\Big)>0,$$

wenn $\Big($wir setzen $z=\frac{1+t}{1-t}>1\Big)$

$$z^s\big(sz-(S-s)\big)+z^{S-s}\big((S-s)z-s\big)>0$$

ist, dieser Ausdruck ist aber offenbar

$$>z^s\big(s-(S-s)\big)+z^{S-s}\big((S-s)-s\big)=(z^{S-s}-z^s)\big((S-s)-s\big)\geqq 0.$$

Damit ist die obige Abschätzung der Wahrscheinlichkeit von $|e_{\varrho\sigma}|^2 \geqq a$ für ein festes Paar $\varrho \neq \sigma$, $\varrho, \sigma = 1, \ldots, S$, gesichert. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es für irgendwelche solche ϱ, σ passiert [d. h. für $\mathbf{M} = \mathrm{Max}_{\varrho \neq \sigma,\, \varrho,\sigma = 1,\ldots,S}(|e_{\varrho\sigma}|^2) \geqq a$], ist höchstens das $\frac{S(S-1)}{2}$-fache (wegen $e_{\varrho\sigma} = e^*_{\sigma\varrho}$ genügt es, $\varrho < \sigma$ zu betrachten), also $\leqq \frac{S(S-1)}{2} e^{-4a(S-1)}$. Den Mittelwert von $\mathbf{M}$ schätzen wir wieder in zwei Teilen ab: für Werte $\geqq 0$, $\leqq a$ ist die Wahrscheinlichkeit allenfalls $\leqq 1$, für Werte $\geqq a$, $\leqq \frac{1}{4}$ gilt die obige Grenze. Also:

$$\mathfrak{M}(\mathbf{M}) \leqq a + \frac{S(S-1)}{8} e^{-4a(S-1)}.$$

Für a kann jede Zahl $\geqq 0$, < 1 gewählt werden, wir setzen $a = \frac{3}{4}\frac{\ln S}{S}$. (Dies leistet wegen $S > 1$ alles.) Dann wird unsere obere Grenze

$$\frac{3}{4}\frac{\ln S}{S} + \frac{S(S-1)}{8} e^{-3\ln S \cdot \frac{S-1}{S}} \sim \frac{3}{4}\frac{\ln S}{S} + \frac{S^2}{8} e^{-3\ln S}$$
$$= \frac{3}{4}\frac{\ln S}{S} + \frac{1}{8S} \sim \frac{3}{4}\frac{\ln S}{S}.$$

Wenn also die Prämisse $S > 1$ stark genug erfüllt ist, ist das obige Mittel $\leqq \frac{\ln S}{S}$.

Damit sind die gewünschten Abschätzungen restlos durchgeführt.

Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls*.

Von G. H. Dieke in Groningen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Mai 1929.)

Teil I. Die Rotationsstruktur der Terme eines Moleküls wird untersucht, wenn der Einfluß der Eigenrotation der Elektronen zu vernachlässigen ist. Durch eine an Hill und van Vleck anschließende Störungsrechnung wird der Übergang von starker zu schwacher Rotation oder von schwacher zu starker Kopplung des Elektronenbahnimpulses an die Kernverbindungslinie verfolgt. Es ergeben sich Formeln, die auch in den Übergangsfällen die Energie eines Moleküls angenähert darstellen sollen. — Teil II. Die Resultate des ersten Teiles werden auf die im Heliumbandenspektrum gefundenen Terme angewandt. Man hat dort Terme, bei denen der Elektronenbahnimpuls sehr fest an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist, und solche, bei denen er fast vollständig entkoppelt ist. Die Eigenschaften aller dieser Terme werden durch die im ersten Teile abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen gut wiedergegeben. Auch der scheinbar oft anomale Intensitätsverlauf in den Banden findet eine befriedigende Erklärung.

In zwei vorhergehenden Mitteilungen wurden eine Reihe neuer Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliummoleküls mitgeteilt**. Auf eine eingehende Darstellung im Zusammenhang mit der Theorie wurde dabei vorläufig verzichtet; dies soll in der vorliegenden Abhandlung nachgeholt werden.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Behandlung der allgemeinen Eigenschaften der Terme eines Moleküls, wenn der Einfluß des Elektronenspins zu vernachlässigen ist und schließt sich eng an die theoretischen Arbeiten von Hund***, Kronig****, Wigner und Witmer† und Hill und van Vleck†† an.

---

* Die Resultate der vorliegenden Arbeit wurden am 3. April auf „Het Nederlandsch Natuur- en Geneeskundig Congres" zu Rotterdam vorgetragen. Eine Zusammenfassung der Hauptresultate findet man: Nature **123**, 716, 1929.

** G. H. Dieke, T. Takamine und T. Suga, ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928; G. H. Dieke, S. Imanishi und T. Takamine, ebenda **54**, 826, 1929. Im folgenden als I. und II. zitiert. In einigen Fußnoten wird auch noch auf Resultate des im Erscheinen begriffenen dritten Teiles eingegangen.

*** F. Hund, ebenda **36**, 657, 1926; **40**, 742, 1927; **42**, 93, 1927; **51**, 759, 1928.

**** R. de L. Kronig, ebenda **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928.

† E. Wigner und E. F. Witmer, ebenda **51**, 859, 1928.

†† E. L. Hill und J. H. van Vleck, Phys. Rev. **32**, 250, 1928.

Im zweiten Teile wird auf die Deutung der Heliumbanden eingegangen. Ein Teil der Resultate dieses Abschnittes ist schon in mehr qualitativer Weise von Weizel* abgeleitet worden.

Teil I.

§ 1. Hund hat gezeigt, daß in einem zweiatomigen Molekül für langsame Rotationen der Elektronenbahnimpuls l eine Präzession um die Kernverbindungslinie ausführen, und daß seine Komponente σ in der Richtung der Kernverbindungslinie die ganzzahligen Werte $0, 1 \ldots l$ haben muß. Für sehr schnelle Rotationen, wenn der Einfluß der Rotation auf die Elektronenbewegung groß ist im Verhältnis zu dem der Kernverbindungslinie, muß die Komponente ϱ in der Richtung der Rotationsachse ganzzahlige Werte annehmen und der Bahnimpuls selbst wird eine Präzession um die Rotationsachse ausführen. Was dabei als „schnelle" und „langsame" Rotationen bezeichnet werden muß, hängt ab von der Stärke der Kopplung des Bahnimpulses an die Kernverbindungslinie. Wir nennen der Kürze halber in dieser Arbeit den Fall der langsamen Rotationen Fall I und den der schnellen Rotationen Fall II. Bei den meisten Molekülen ist allein Fall I realisiert, weil der Einfluß der schweren Kerne bei allen möglichen Rotationsgeschwindigkeiten überwiegt. Beim Heliummolekül und beim Wasserstoffmolekül finden wir dagegen sowohl Fall I, wie Fall II und Übergangsfälle.

Bezeichnungsweise.

§ 2. Da die verschiedenen Autoren sehr verschiedene Bezeichnungsweisen gebrauchen, ist es zweckmäßig, die hier benutzte Bezeichnungsweise kurz anzugeben. Sie schließt sich soviel wie möglich an die der übrigen Autoren an. Es ist l der Bahnimpuls des Valenzelektrons, σ dessen Komponente in der Richtung der Kernverbindungslinie (bei kleinen Rotationen) und ϱ die Komponente in der Richtung der Rotationsachse (bei großen Rotationen). j ist der Totalimpuls des Moleküls** und j_k der Kernimpuls, also für große Rotationen $j_k = j - \varrho$. Die Werte

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328; 1928; **52**, 175, 1928.

** Es ist zu beachten, daß in dieser Arbeit (ebenso wie in I. und II.) vollständig von der Wirkung des Spins abgesehen ist. Wie das Spektrum lehrt, ist diese Wirkung so klein, daß man die dreifachen Niveaus des Triplettsystems nicht voneinander trennen kann. Deshalb unterscheidet sich das Triplettsystem in seinen Eigenschaften nicht von einem Singulettsystem. (Mulliken faßte ursprünglich auch das Triplettsystem als Singulettsystem auf.) Die Werte des wirklichen Totalimpulses sind für einen Tripletterm jedoch dann j und $j \pm 1$.

des Bahnimpulses l werden durch kleine griechische Buchstaben bezeichnet, so daß σ, π, δ usw. Terme sind mit $l = 0, 1, 2$ usw. Die Gesamtheit aller Terme mit einem gegebenen Werte von l und der Hauptquantenzahl τ wird Termkomplex genannt. (Im Gegensatz zu einem Multiplett, das bei gegebenem l alle Terme mit verschiedener Orientierung des Eigenimpulses umfaßt.) Im Falle II wird der Wert von ϱ durch einen Index hinzugefügt (z. B. π_ϱ). Im Falle I wird der Wert von σ durch einen hinzugefügten großen griechischen Buchstaben bezeichnet (Σ, Π, Δ..., wenn $\sigma = 0, 1, 2$...). Ein hier zugefügter Index a oder b bedeutet, daß die in den Kernen antisymmetrischen Terme nur ungerade bzw. gerade Werte von j haben können. Wenn nötig, gibt ein links oben zugefügtes Präfix die Multiplizität* und ein rechts oben angebrachter Exponent die Schwingungsquantenzahl n an, wenn wir nicht vorziehen, diese getrennt hinzuzufügen. Ein vollständiges Termsymbol, z. B. $4\,\delta^3\Pi_b^0$, bedeutet also $\tau = 4$**, $l = 2$, $\sigma = 1$, $n = 0$, Triplettsystem, j für die antisymmetrischen Terme gerade. Im Heliumspektrum haben sich außerdem empirische Bezeichnungen eingebürgert, wie s-, p-, d-, x-, y-, z-Terme, die der Bequemlichkeit halber auch oft gebraucht werden, wenn dadurch keine Verwirrung entsteht.

π-Terme.

§ 3. Wenn wir mit j den Totalimpuls des Moleküls bezeichnen, so ist die Rotationsenergie bis auf ein von j unabhängiges Stück angenähert gegeben durch

$$\text{(Fall I)} \qquad E = hBj(j+1), \tag{1a}$$

$$\text{(Fall II)} \qquad E = hBj_k(j_k+1) = hB(j-\varrho)(j-\varrho+1), \tag{1b}$$

wobei h die Plancksche Konstante und $B = \dfrac{h}{8\pi^2 J}$ ist (J Trägheitsmoment). Im Übergangsfalle, worin der störende Einfluß der Rotation von derselben Größenordnung ist, wie der der Kernverbindungslinie, ist die Rotationsenergie eine komplizierte Funktion von j. Dieser Übergangsfall wird uns in der vorliegenden Mitteilung in der Hauptsache beschäftigen.

Als Ausgangspunkt dient ein Modell, das Hill und van Vleck benutzt haben. Die Kerne werden starr miteinander verbunden gedacht. Ein Elektron wird als Valenzelektron hervorgehoben. Die übrigen werden

* Im allgemeinen ist im zweiten Teile bei den Triplett- (Ortho-) Termen die Multiplizität weggelassen.

** τ Hauptquantenzahl.

zusammen als impulslos betrachtet und können daher behandelt werden, wie eine abgeschlossene Schale bei den Atomen. Der Einfluß des Eigenimpulses der Elektronen wird vernachlässigt. Die Wechselwirkungsenergie ist proportional mit $\cos^2\varphi$, wobei φ der Winkel zwischen Elektronenimpuls l und Kernverbindungslinie ist. Die Proportionalitätskonstante wird A genannt. Große Werte von A bedeutet feste Kopplung (Fall I), kleines A lose Kopplung (Fall II).

Hill und van Vleck haben für $l = 1$ die Energie durch Anwendung der quantenmechanischen Störungsrechnung auch in den Übergangsfällen berechnet und die Resultate dieser Autoren können hier übernommen werden.

Hill und van Vleck fanden:

$$\left.\begin{array}{lll} \varrho = 0, & \sigma = 1, & \pi_0(j) = A + B\,j(j+1), \\ \varrho = -1, & \sigma = 1, & \pi_{\mp 1}(j) = \tfrac{1}{2}A + B[j(j+1)+1] \\ \varrho = +1, & \sigma = 0, & \pm\sqrt{(2j+1)^2B^2 - AB + \tfrac{1}{4}A^2}. \end{array}\right\} \quad (2)$$

Setzt man $\alpha = \dfrac{A}{B}$, so erhält man hieraus für große α und kleine j (Fall I)

$$\frac{1}{B}\pi\Sigma_b = \left[1 - \frac{4}{\alpha - 2}\right]j(j+1) + \frac{16j^2(j+1)^2}{(\alpha-2)^3} - \frac{128j^3(j+1)^3}{(\alpha-2)^5} + \cdots, \quad (3a)$$

$$\frac{1}{B}\pi\Pi_a = \alpha + j(j+1), \quad (3b)$$

$$\frac{1}{B}\pi\Pi_b = \alpha + \left[1 + \frac{4}{\alpha-2}\right]j(j+1) - \frac{16j^2(j+1)^2}{(\alpha-2)^3} + \frac{128j^3(j+1)^3}{(\alpha-2)^5} - \cdots \quad (3c)$$

(Für die Bedeutung der Indizes a und b siehe weiter unten § 5.)

Für kleine α und große j (Fall II) erhält man

$$\frac{1}{B}\pi_0 = \alpha + j(j+1), \quad (4a)$$

$$\frac{1}{B}\pi_{\pm 1} = \frac{1}{2}\alpha + j_k(j_k+1) \mp \frac{\alpha^2 - 4\alpha}{8(2j+1)}\left[1 - \frac{\alpha^2-4\alpha}{16(2j+1)} + \frac{(\alpha^2-4\alpha)^2}{128(2j+1)^4} - \cdots\right]. \quad (4b)$$

Die Zuordnung der Terme von Fall I zu denen von Fall II ist

Fall I		$\pi\Sigma$	$\pi\Pi_a$	$\pi\Pi_b$
Fall II	$\alpha > 0$	π_1	π_0	π_{-1}
	$\alpha < 0$	π_{-1}	π_0	π_1

δ-Terme.

§ 4. Indessen lassen die π-Terme die allgemeinen Regelmäßigkeiten noch schlecht erkennen. Für die Terme mit größeren Werten von l lassen sich die Energien genau so berechnen. Jedoch beschränken wir uns in dieser Arbeit auf Terme mit $l = 2$ (δ-Terme), weil diese die allgemeinen Regelmäßigkeiten genügend hervortreten lassen. Die Berechnungen werden für die höheren Terme auch viel komplizierter und sind bis jetzt von keiner praktischen Bedeutung, da Terme mit größeren Werten des Bahnimpulses l als 2 nicht bekannt sind.

Bei sehr kleinen Werten der Kopplungskonstanten A ist der Zustand II schon für kleine Werte von j erreicht. Man hat fünf mögliche Orientierungen von l in bezug auf die Rotationsachse. Die Energien in den fünf Zuständen seien $W_\varrho = h\delta_\varrho(j)$, wobei der Index ϱ die Komponente von l in der Richtung der Rotationsachse angibt. Bei großen Werten von A hat ϱ jede physikalische Bedeutung verloren, und man wird dann zweckmäßig die Werte der Komponente von l in der Richtung der Kernverbindungslinie zur Charakterisierung der Terme gebrauchen. Da man aber immer durch einen adiabatischen Übergang von kleinen Werten von A zu großen übergehen kann, ist es ebensogut erlaubt, ϱ im Falle I zur Numerierung der Terme zu gebrauchen*.

Führt man die Störungsrechnung genau so durch wie bei Hill und van Vleck, so erhält man die Energiewerte W_ϱ als Wurzeln der Gleichung fünften Grades:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-W & 0 & H_{13} & 0 & 0 \\ 0 & H_{22}-W & 0 & H_{24} & 0 \\ H_{31} & 0 & H_{33}-W & 0 & H_{35} \\ 0 & H_{42} & 0 & H_{44}-W & 0 \\ 0 & 0 & H_{53} & 0 & H_{55}-W \end{vmatrix} = 0.$$

Hierin haben die H_{ij} die folgende Bedeutung:

$$\varrho = +2,\ H_{11} = B(j-2)(j-1) + A\frac{2j+2}{2j-1},$$

$$\varrho = +1,\ H_{22} = B(j-1)j + A\left[\frac{3}{2}\cdot\frac{(2j+3)(2j-2)}{(2j+1)(2j-1)} + \frac{2j+2}{2j-1}\right],$$

* Nur für den Fall, daß sich beim Übergang Terme schneiden, kann man zu Schwierigkeiten kommen. In unserem Falle kann das jedoch nicht eintreten.

$$\varrho = 0, \quad H_{33} = Bj(j+1) + A\left[\frac{3(2j+4)(2j-1)}{2(2j+3)(2j+1)} + \frac{3(2j+3)(2j-1)}{2(2j+1)(2j-1)}\right],$$

$$\varrho = -1, \; H_{44} = B(j+1)(j+2) + A\left[\frac{2j}{2j+3} + \frac{3}{2}\frac{(2j+4)(2j-1)}{(2j+3)(2j+1)}\right],$$

$$\varrho = -2, \; H_{55} = B(j+2)(j+3) + A \cdot \frac{2j}{2j+3},$$

$$H^3_{31} = H^3_{13} = \frac{3}{2} A \left| \frac{(2j+3)(2j+2)(2j-2)}{(2j+1)(2j-1)^2} \right|,$$

$$H^2_{24} = H^2_{42} = \frac{9}{4} A \left| \frac{(2j+4)(2j-2)}{(2j+1)} \right|,$$

$$H^3_{35} = H^3_{53} = \frac{3}{2} A \left| \frac{(2j+2)\,2j\,(2j-1)}{(2j+3)^2 \cdot (2j+1)} \right|.$$

Man sieht unmittelbar, daß die Gleichung in eine quadratische und eine kubische zerfällt. Man setzt zweckmäßig

$$W(j) = Bj(j+1) + Bf_\varrho(j) \tag{5}$$

und erhält nach einigen algebraischen Umformungen, daß $f_{+1}(j)$ und $f_{-1}(j)$ die Wurzeln der Gleichung

$$x^2 - (2 + 5\alpha)x + 1 + 14\alpha + 4\alpha^2 - (2j+1)^2 = 0 \tag{6}$$

sind, während für $\varrho = 0, \pm 2$ und $j \geqq 2$ die f_ϱ der irreduziblen kubischen Gleichung

$$x^3 - [8 + 5\alpha]x^2 + [12 + 44\alpha + 4\alpha^2 - 16j(j+1)]x + 48\alpha j(j+1) - 84\alpha - 24\alpha^2 = 0 \tag{7}$$

genügen.

Die Lösung von (6) ist

$$f_{\pm 1}(j) = 1 + \frac{5}{2}\alpha \mp \frac{1}{2}\sqrt{4(2j+1)^2 - 36\alpha + 9\alpha^2}. \tag{8}$$

Auch die Lösung von (7) läßt sich in geschlossener Form hinschreiben, doch ist die Cardanische Formel für praktische Zwecke nicht zweckmäßig. Wenn man sich nicht zu weit von den Grenzfällen I und II entfernt, geben Reihenentwicklungen der Lösungen das Verhalten der

Terme gut wieder, und zwar erhält man, wenn man von Fall I ausgeht, also für große Werte von α und kleine Werte von j für die Termwerte:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{B}\delta\Sigma_a = j(j+1)+6-\frac{12(\alpha-2)}{\alpha^2-4\alpha+6}\left[j(j+1)+\frac{11\alpha^2-44\alpha+36}{(\alpha^2-4\alpha+6)^2}j^2(j+1)^2+\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta\Pi_a = j(j+1)+\alpha+4+\frac{8(\alpha-2)}{3\alpha(\alpha-4)}\left[(2j+1)^2-\frac{4(7\alpha^2-28\alpha+16)}{[3\alpha(\alpha-4)]^2}(2j+1)^4+\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta\Pi_b = j(j+1)+\alpha+4-\frac{4}{3}\frac{j(j+1)-2}{\alpha-2}\left[1-\frac{4}{9}\frac{j(j+1)-2}{(\alpha-2)^2}+\frac{32}{81}\left(\frac{j(j+1)-2}{(\alpha-2)^2}\right)^2-\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta\Delta_a = j(j+1)+4\alpha-2+\frac{4(\alpha-2)}{3(\alpha^2-4\alpha+2)}\left[j(j+1)-2\right.\\
&\qquad\left.+\frac{5\alpha^2-20\alpha-4}{9(\alpha^2-4\alpha+2)^2}[j(j+1)-2]^2+\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta\Delta_b = j(j+1)+4\alpha-2+\frac{4}{3}\frac{j(j+1)-2}{\alpha-2}\left[1-\frac{4}{9}\frac{j(j+1)-2}{(\alpha-2)^2}+\frac{32}{81}\left(\frac{j(j+1)-2}{(\alpha-2)^2}\right)^2-\cdots\right].
\end{aligned}\right\}\quad(9)$$

Geht man von Fall II aus, hat man also kleine Werte von α und große Werte von j, so kann man die Lösungen von (6) und (7) nach umgekehrten Potenzen von $2j+1$ entwickeln und erhält

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{B}\delta_2(j) = (j-2)(j-1)+\alpha+\frac{12\alpha-3\alpha^2}{4(2j+1)}\left[1+\frac{2-\alpha}{2j+1}+\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta_{-2}(j) = (j+2)(j+3)+\alpha-\frac{12\alpha-3\alpha^2}{4(2j+1)}\left[1-\frac{2-\alpha}{2j+1}+\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta_1(j) = (j-1)j+\frac{5}{2}\alpha+\frac{36\alpha-9\alpha^2}{8(2j+1)}\left[1-\frac{1}{16}\frac{9\alpha^2-36\alpha}{(2j+1)^2}+\frac{1}{128}\left(\frac{9\alpha^2-36\alpha}{(2j+1)^2}\right)^2-\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta_{-1}(j) = (j+1)(j+2)+\frac{5}{2}\alpha-\frac{36\alpha-9\alpha^2}{8(2j+1)}\left[1-\frac{1}{16}\frac{9\alpha^2-36\alpha}{(2j+1)^2}+\frac{1}{128}\left(\frac{9\alpha^2-36\alpha}{(2j+1)^2}\right)^2-\cdots\right],\\
&\frac{1}{B}\delta_0(j) = j(j+1)+3\alpha-\frac{(12\alpha-3\alpha^2)(2-\alpha)}{2(2j+1)^2}+\cdots
\end{aligned}\right\}\quad(10)$$

Für verschwindende α gehen diese Ausdrücke wirklich über in $\delta_\varrho = B j_k(j_k+1)$, die als Ausgangspunkte für die Berechnungen gebraucht waren.

Verfolgt man die Wurzeln der Gleichungen (6) und (7) bei einer adiabatischen Veränderung der Kopplung von kleinen Werten von α zu

großen, so findet man leicht die folgende Zuordnung der Terme von Fall I zu denen von Fall II ($\alpha > 0$, $j \geqq 2$)*:

(Fall I)	$\delta\,\Sigma_a$	$\delta\,\Pi_b$	$\delta\,\Pi_a$	$\delta\,\Delta_b$	$\delta\,\Delta_a$
(Fall II)	δ_2	δ_1	δ_0	δ_{-1}	δ_{-2}

§ 5. Verhalten bei gleichen Kernen. Hat das Molekül zwei gleiche Kerne ohne Eigenimpuls, so sind nach Heisenberg nur die Terme mit in den Kernen antisymmetrischen Eigenfunktionen zugelassen. Für verschwindende Kopplung verhält sich das Molekül genau so, als ob kein Elektronenbahnimpuls vorhanden wäre, d. h. die Werte des Kernimpulses $j_k = j - \varrho$ können dann nur ungeradzahlige Werte haben. Daran wird durch das langsame Einschalten der Kopplung nichts geändert. Die Werte von j sind also ungeradzahlig für geradzahlige ϱ und geradzahlig für ungeradzahlige ϱ**. Diese Eigenschaft muß beim Übergang von Fall II zu Fall I erhalten bleiben. Die folgenden Terme haben also ungeradzahlige j:

$$\sigma\,\Sigma_a,\ \pi\,\Pi_a,\ \delta\,\Sigma_a,\ \delta\,\Pi_a,\ \delta\,\Delta_a,\ \ldots$$

und die folgenden geradzahlige j:

$$\pi\,\Sigma_b,\ \pi\,\Pi_b,\ \delta\,\Pi_b,\ \delta\,\Delta_b,\ \ldots$$

---

* Für $j = 0$ und $j = 1$ erhält man nur einen ($\delta\,\Sigma$) bzw. drei ($\delta\,\Sigma$, $\delta\,\Pi_a$, $\delta\,\Pi_b$) Terme.

** Es sei daran erinnert, daß angenommen ist, daß der Molekülrest ohne das Valenzelektron nur abgeschlossene Gruppen hat. Ferner ist angenommen, daß nur die in den Kernen antisymmetrische Lösung vorkommen kann. Ist außer dem Valenzelektron noch eine ungerade Anzahl π- (oder q- usw.) Elektronen anwesend, dann bekommen die Terme, die hier ungerade Werte von j haben, gerade Werte, und umgekehrt.

Hund nimmt an, daß nur die Terme vorkommen, deren Eigenfunktionen in den Protonen antisymmetrisch sind. Dann sind die erlaubten Terme in den Kernen antisymmetrisch, wenn die Anzahl der in den Kernen enthaltenen Protonen ungerade, und symmetrisch, wenn diese Anzahl gerade ist. Da der Heliumkern aus vier Protonen zusammengesetzt ist, müßten beim Heliummolekül die Terme in den Kernen symmetrisch sein, und man würde gerade die verkehrten j-Werte erhalten, wenn man nicht annimmt, daß das Heliummolekül außer dem Valenzelektron noch ein π-Elektron erhält. Diese Annahme macht Weizel in einer kürzlich erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **54**, 321, 1929). Er nimmt an, daß das dritte Elektron ein π-Elektron ist, dessen Bahnimpuls senkrecht zur Kernverbindungslinie steht.

Mir scheint jedoch die Möglichkeit, daß man fordern muß, daß die Terme in den Kernen antisymmetrisch sind, nicht ganz ausgeschlossen. Man müßte dann auch das dritte Elektron als σ-Elektron auffassen. Auf die Resultate der vorliegenden Arbeit ist es ohne Einfluß, welche Annahme man macht.

Die Bedeutung der Indizes a und b der großen griechischen Buchstaben, die von Mulliken zur empirischen Unterscheidung der Komponenten eines Dubletts eingeführt wurden, ist also jetzt, daß bei völliger Entkopplung die a-Terme geradzahlige Werte von ϱ, die b-Terme ungeradzahlige Werte von ϱ bekommen. Die Indizes werden hier immer in diesem Sinne gebraucht werden.

Die soeben erwähnte Eigenschaft der Terme erleichtert bei Molekülen mit gleichen Kernen sehr die Interpretation von komplizierten Banden. Sind die Kerne gleich und haben sie einen Eigenimpuls, wie z. B. beim Wasserstoffmolekül, so sind sowohl die Terme mit in den Kernen antisymmetrischen wie diejenigen mit symmetrischen Eigenfunktionen vorhanden, jedoch mit verschiedenen Gewichten. Auch in diesem Falle gilt das oben Gesagte für die antisymmetrischen Terme, die z. B. beim Wasserstoff oder beim Stickstoff die starken Linien hervorbringen.

§ 6. Diskussion der Terme. Hier sollen nur einige allgemeine Eigenschaften der Terme diskutiert werden, während Einzelheiten im zweiten Teile an Hand von Beispielen behandelt werden. Man übersieht die Lage am besten an Hand einer Figur.

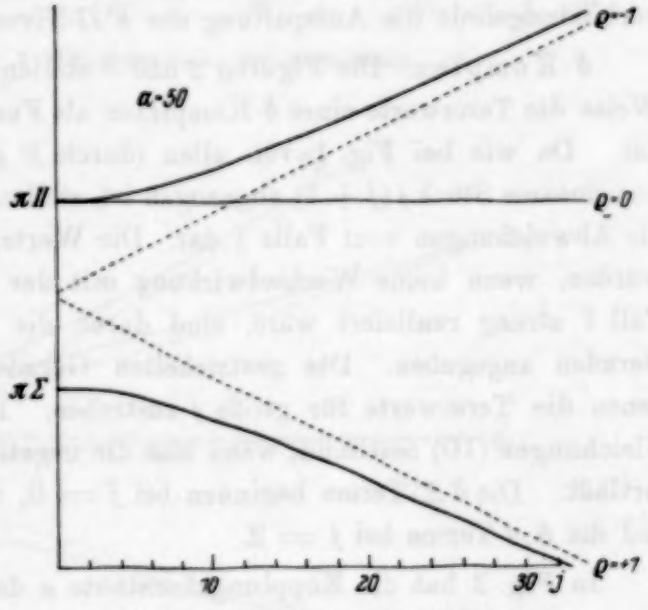


Fig. 1. π-Komplex ($a = 50$), j-Diagramm.

In den Fig. 1 bis 3 ist die Rotationsenergie als Funktion des Totalimpulses j dargestellt. Der Bequemlichkeit und Übersichtlichkeit halber ist das allen Termen gemeinschaftliche Stück $Bj(j+1)$ von der Energie abgezogen und die Terme durch B geteilt. Wir nennen ein solches Diagramm j-Diagramm. Im Falle I werden die Terme dann durch eine horizontale Linie dargestellt. Die Ordinate dieser Geraden ist

$$a\sigma^2 + l(l+1) - 2\sigma^2. \tag{11}$$

Da bei einem $\sigma\Sigma$-Term der Elektronenimpuls Null ist, kann keine Wechselwirkung zwischen Rotation und Elektronenimpuls stattfinden.

Ein derartiger Term bleibt immer einfach und sein Diagramm bleibt bei allen Rotationsgeschwindigkeiten eine gerade Linie*.

Fig. 1 stellt einen π-Komplex dar. Man sieht, daß für kleine Werte von j alle Kurven nicht viel von horizontalen Geraden verschieden sind. Für kleine j fallen die beiden $\pi\,\Pi$-Terme zusammen, trennen sich aber mehr und mehr unter dem Einfluß der Rotation, und zwar verhält sich der $\pi\,\Pi_a$-Term genau so wie ein $\sigma\,\Sigma$-Term, während der $\pi\,\Pi_b$-Term ($\varrho = -1$) allmählich Abweichungen von der Formel (1a) zeigt, was in der Figur durch ein langsames Abbiegen von der Horizontalen zum Ausdruck kommt. Der $\pi\,\Sigma_b$-Term zeigt dieselben Abweichungen, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Der Abstand zwischen $\pi\,\Sigma$- und $\pi\,\Pi$-Term ist für $j = 0$ gerade gleich der Kopplungskonstanten A. Die Figur ist für $\alpha = \frac{A}{B} = 50$ gezeichnet**. Die bei bekannten Bandenspektren beobachteten Werte von α sind im allgemeinen viel größer (vgl. weiter unten). Die Figur wird dann nur insofern verändert, daß die Trennung zwischen $\pi\,\Pi$ und $\pi\,\Sigma$ größer wird und wegen der festeren Kopplung an die Kernverbindungslinie die Aufspaltung der $\pi\,\Pi$-Niveaus kleiner bleibt.

δ-Komplex. Die Figuren 2 und 3 stellen in der oben beschriebenen Weise die Termwerte eines δ-Komplexes als Funktion des Totalimpulses j dar. Da wie bei Fig. 1 von allen (durch B geteilten) Termwerten das gemeinsame Stück $j\,(j+1)$ abgezogen ist, stellen die ausgezogenen Kurven die Abweichungen vom Falle I dar. Die Werte, die die Terme annehmen würden, wenn keine Wechselwirkung mit der Rotation stattfände, also Fall I streng realisiert wäre, sind durch die punktierten horizontalen Geraden angegeben. Die gestrichelten Geraden sind die Asymptoten, denen die Termwerte für große j zustreben. Ihre Lage wird durch die Gleichungen (10) bestimmt, wenn man die negativen Potenzen von $2j+1$ fortläßt. Die $\delta\,\Sigma$-Terme beginnen bei $j = 0$, die $\delta\,\Pi$-Terme bei $j = 1$ und die $\delta\,\Delta$-Terme bei $j = 2$.

In Fig. 2 hat die Kopplungskonstante α den Wert 100. Sofort auf den ersten Blick fällt das verschiedene Verhalten der $\delta\,\Sigma$-, $\delta\,\Pi$- und

---

* Dies gilt natürlich nur streng, wenn wie hier das Molekül als starr angenommen wird. Bei einem wirklichen Molekül hat die Veränderung des Trägheitsmoments durch die Zentrifugalkräfte Einfluß auf die Termwerte [vgl. Gleichung (12)].

** Wenn die Kopplungskonstante α wie bei den Helium-π-Komplexen negativ ist (verkehrter Komplex), muß die Fig. 1 an einer horizontalen Geraden gespiegelt werden, um den Sachverhalt darzustellen. Der $\pi\,\Sigma$-Term hat dann $\varrho = -1$ und der $\pi\,\Pi_b$-Term $\varrho = +1$.

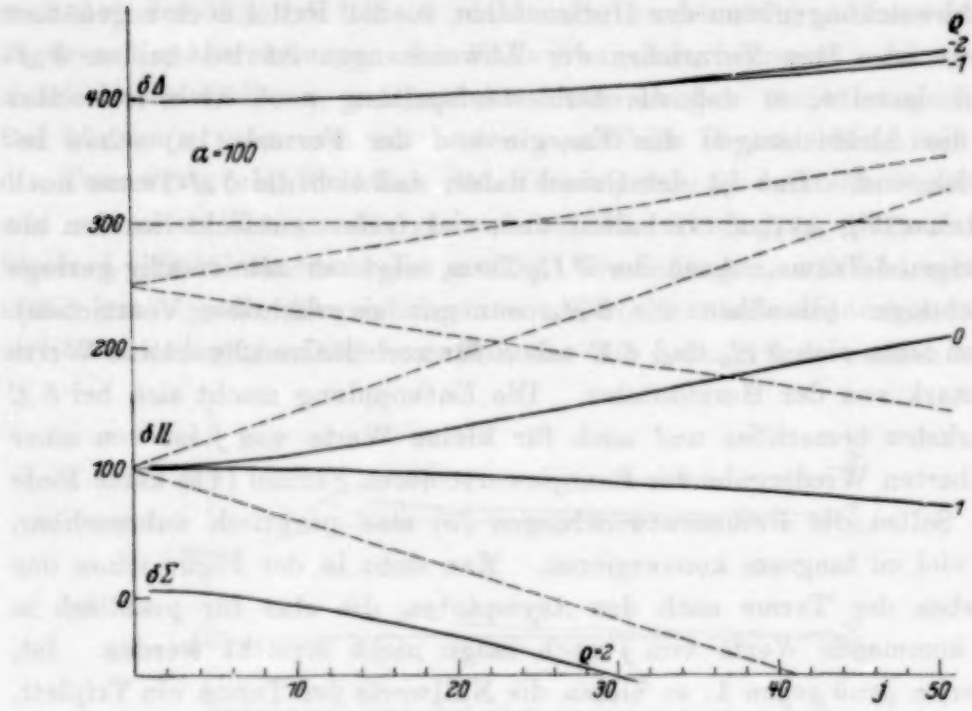


Fig. 2. δ-Komplex ($\alpha = 100$), j-Diagramm.

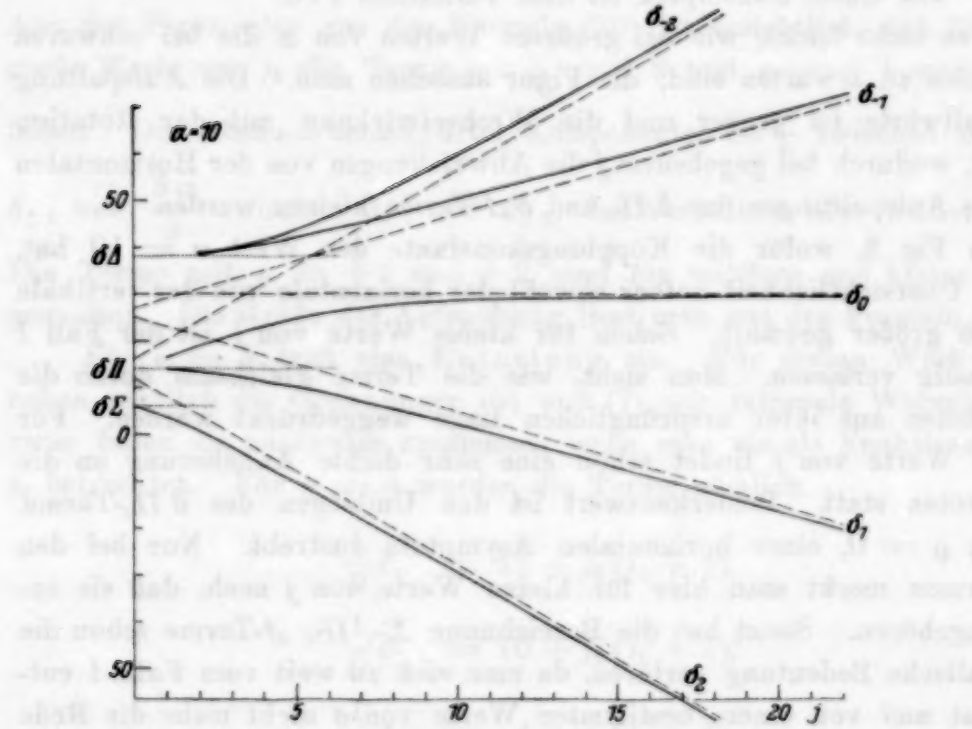


Fig. 3. δ-Komplex ($\alpha = 10$), j-Diagramm.

$\delta\,\Delta$-Terme auf. Die $\delta\,\Delta$-Terme zeigen für kleine j verhältnismäßig geringe Abweichungen von der Horizontalen, so daß Fall I noch angenähert realisiert ist. Das Vorzeichen der Abweichungen ist bei beiden $\delta\,\Delta$-Termen dasselbe, so daß die Dublettaufspaltung noch klein ist, selbst wenn die Abweichungen der Energie von der Formel (1a) schon beträchtlich sind. Das ist der Grund dafür, daß sich die $\delta\,\Delta$-Terme noch verhältnismäßig normal verhalten und viel früher entdeckt wurden als die übrigen δ-Terme. Auch der $\delta\,\Pi_b$-Term zeigt verhältnismäßig geringe Abweichungen (dieselben wie $\delta\,\Delta_b$, nur mit umgekehrtem Vorzeichen). Dagegen lösen sich $\delta\,\Pi_a$ und $\delta\,\Sigma$ schon für verhältnismäßig kleine Werte von j stark von der Horizontalen. Die Entkopplung macht sich bei $\delta\,\Sigma$ am stärksten bemerkbar und auch für kleine Werte von j ist von einer angenäherten Wiedergabe der Energiewerte durch Formel (1a) keine Rede mehr. Selbst die Reihenentwicklungen (9) sind praktisch unbrauchbar, da sie viel zu langsam konvergieren. Man sieht in der Figur schon das Hinstreben der Terme nach den Asymptoten, die aber für praktisch in Frage kommende Werte von j noch lange nicht erreicht werden. Ist, wie hier, a groß gegen 1, so bilden die Nullwerte der Terme ein Triplett, dessen Aufspaltung proportional ist dem Mittelwert von σ der anliegenden Komponenten, wie man es ähnlich so immer bei derartigen Problemen findet. Bei einem δ-Komplex ist dies Verhältnis 1 : 3.

Man sieht leicht, wie bei größeren Werten von a, die bei schweren Molekülen zu erwarten sind, die Figur aussehen muß. Die Aufspaltung der Nullwerte ist größer und die Wechselwirkung mit der Rotation kleiner, wodurch bei gegebenem j die Abweichungen von der Horizontalen und die Aufspaltungen der $\delta\,\Pi$- und $\delta\,\Delta$-Terme kleiner werden.

In Fig. 3, wofür die Kopplungskonstante den Wert $a = 10$ hat, ist der Übersichtlichkeit halber sowohl der horizontale wie der vertikale Maßstab größer gewählt. Schon für kleine Werte von j ist der Fall I vollständig verlassen. Man sieht, wie die Terme gleichsam durch die Asymptoten aus ihrer ursprünglichen Lage weggedrückt werden. Für mäßige Werte von j findet schon eine sehr dichte Annäherung an die Asymptoten statt. Bemerkenswert ist das Umbiegen des $\delta\,\Pi_a$-Terms, der, da $\varrho = 0$, einer horizontalen Asymptote zustrebt. Nur bei den $\delta\,\Delta$-Termen merkt man hier für kleine Werte von j noch, daß sie zusammengehören. Sonst hat die Bezeichnung Σ-, Π-, Δ-Terme schon die physikalische Bedeutung verloren, da man sich zu weit vom Falle I entfernt hat und von einem bestimmten Werte von σ nicht mehr die Rede sein kann.

Ist die Kopplungskonstante α noch kleiner, so ist eine Darstellung nach Art der Figuren 1 bis 3 nicht mehr zweckmäßig. Denn da diese Figuren die Abweichungen vom Falle I angeben, bekommt man nur übersichtliche Darstellung, solange die Abweichungen nicht zu groß sind. Bei kleinen α geht man am besten vom Falle II aus. Man muß dann die Termwerte als Funktion des Kernimpulses j_k darstellen und zieht erst von allen Termen das gemeinschaftliche Stück $j_k(j_k+1)$ ab. Für kleine j_k erhält man dann die größten Abweichungen, während schon für mäßig große j_k die Abweichungen von Fall II unbedeutend sind. Fig. 4 stellt ein derartiges Diagramm dar, das wir j_k-Diagramm nennen wollen.

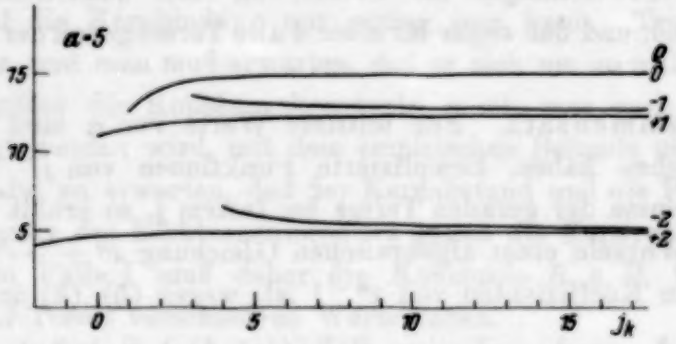


Fig. 4. δ-Komplex ($\alpha = 5$), j_k-Diagramm.

Aus der Figur oder aus den Formeln (10) ist ersichtlich, daß für sehr große Werte von j_k die Terme mit $\varrho = \pm 2$ und $\varrho = \pm 1$ zusammenfallen. Der Abstand benachbarter Komponenten ist $\frac{\alpha}{2}$ zwischen δ_0 und $\delta_{\pm 1}$ bzw. $\frac{3\alpha}{2}$ zwischen $\delta_{\pm 1}$ und $\delta_{\pm 2}$, das Verhältnis also wieder $1:3$. Die Terme mit $\varrho = \pm 1$ und ± 2 sind für mittlere und kleine j aufgespalten. Die Größe der Aufspaltung liest man aus den Formeln (9) ab.

Für $\alpha = 4$ tritt eine Entartung ein. Für diesen Wert von α haben nämlich die Gleichungen (6) und (7) nur rationale Wurzeln, und zwar fallen sie paarweise zusammen, wenn man sie als Funktionen von j_k betrachtet. Für $\alpha = 4$ werden die Terme nämlich

$$\frac{1}{B}\delta_0 = 12 + j_k(j_k+1),$$

$$\frac{1}{B}\delta_{\pm 1} = 10 + j_k(j_k+1),$$

$$\frac{1}{B}\delta_{\pm 2} = 4 + j_k(j_k+1).$$

(In einem j-Diagramm würden die Terme für alle Werte von j mit den Asymptoten zusammenfallen.) Die Dublettspaltung im j_k-Diagramm ist dann Null. Für $\alpha > 4$ liegen die δ_{-1}- und δ_{-2}-Terme im Diagramm über den δ_{+1}- und δ_{+2}-Termen. Für $\alpha < 4$ ist es gerade umgekehrt. Die Dublettaufspaltung, die für $\alpha = 4$ Null ist, nimmt mit kleiner werdendem α wieder zu und erreicht bei $\alpha = 2$ ein Maximum und nimmt darauf wieder bis $\alpha = 0$ ab. Für $\alpha = 2$ ist $\frac{1}{B}\delta_0 = 6 + j_k(j_k + 1)$, während δ_{+2} und δ_{-2} einer quadratischen Gleichung genügen.

Die Figuren oder die Formeln (10) lassen also erkennen, daß für kleine α die Abweichungen der Terme von einer quadratischen Formel nur gering sind, und daß sogar für $\alpha = 4$ alle Terme genau der Formel (1 b) genügen.

§ 7. Summensatz. Für mittlere Werte von α sind die Terme, wie wir gesehen haben, komplizierte Funktionen von j. Nimmt man jedoch die Summe der geraden Terme bei festem j, so erhält man, da die Summe der Wurzeln einer algebraischen Gleichung $x^n + \cdots = 0$ gleich dem negativen Koeffizienten von x^{n-1} ist, wegen (5), (6) und (7)

$$\delta_{-2} + \delta_0 + \delta_{+2} = B[3j(j+1) + 8 + 5\alpha].$$

Genau so erhält man für die Summe der Terme mit ungeradem ϱ

$$\delta_{+1} + \delta_{-1} = B[2j(j+1) + 2 + 5\alpha].$$

Der Mittelwert des von j abhängigen Teiles ist in beiden Fällen $Bj(j+1)$, also gleich (1 a) und vollständig unabhängig von der Größe der Kopplung. Diese Eigenschaft ist wahrscheinlich in weitgehendem Maße unabhängig von der speziellen Form der Kopplungsenergie.

Teil II.

§ 8. Beim Vergleich der Resultate des vorigen Abschnittes mit der Erfahrung ist zu bedenken, daß erstens die störungstheoretische Lösung nur bis zur ersten Näherung durchgeführt ist. Ist die Störung groß, so wird die wirkliche Energie des Modells merklich von der berechneten verschieden sein können. Weiter fehlen dem Modell einige Eigenschaften eines wirklichen Moleküls. Wir haben im Modell die Kerne als starr miteinander verbunden angenommen, während sie in Wirklichkeit durch quasielastische Kräfte zusammengehalten werden. Bei größer werdenden Rotationen werden die Kerne unter dem Einfluß der Zentrifugalkräfte auseinandergezogen. Dem entspricht, daß wir bei Abwesenheit der

Wechselwirkung an Stelle von (1b) nach Kratzer und Fues setzen müssen

$$B j_k (j_k + 1) - \beta (j_k + \tfrac{1}{2})^4.$$

Die Berechnungen sind unschwer so zu ergänzen, daß der zweite Term mitberücksichtigt wird, wenn wir uns nicht zu weit von Fall II entfernen.

Ein Umstand, der schwerer ins Gewicht fällt und schwieriger rechnerisch erfaßt werden kann, ist, daß das Valenzelektron auch zur Bindung der Kerne beiträgt. Bei einigen Molekülen ist dieser Beitrag bedeutend. Beim Heliummolekül ist die Größe des Trägheitsmoments und der Kernbindung bei allen bekannten Elektronenzuständen ungefähr dieselbe, woraus geschlossen werden darf, daß der Einfluß des Valenzelektrons auf die Kernbindung nur gering sein kann. Trotzdem ist er aber merkbar, und man muß erwarten, daß er sich um so mehr bemerkbar macht, je größer die Kopplungskonstante α ist, was auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit dem empirischen Befunde übereinstimmt. Wir haben also zu erwarten, daß der Kernabstand und die Bindungskraft von der Neigung des Elektronenimpulses gegen die Kernverbindungslinie abhängt. Im Falle I muß daher die Konstante B z. B. für die $\delta\Sigma$-, $\delta\Pi$- und $\delta\Delta$-Terme verschiedene Werte haben.

Weiter sind die Formeln des ersten Abschnittes in der Voraussetzung abgeleitet, daß die Störungsenergie proportional mit $\cos^2\varphi$ ist, wobei φ der Winkel zwischen Elektronenbahnimpuls und Kernverbindungslinie ist. Bei den Atomen finden wir sehr oft, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Quantenvektoren proportional mit dem Kosinus des Winkels, den die beiden Vektoren einschließen, ist. Unter diesen Voraussetzungen ist z. B. die Intervallregel von Landé abgeleitet. Nun gibt es sehr viele Fälle, in denen die Intervallregel durchaus nicht erfüllt ist, woraus man schließen kann, daß die Wechselwirkungsenergie eine kompliziertere Form haben muß, und noch andere Einflüsse eine Rolle spielen. Etwas Ähnliches können wir auch in unserem Falle bei den Molekülen erwarten. Ist die Wechselwirkungsenergie nicht mehr in erster Näherung proportional $\cos^2\varphi$, so werden auch die Eigenschaften der π-, δ- usw. Komplexe von den unter unseren Voraussetzungen abgeleiteten verschieden sein.

Aus den eben angeführten Gründen* können wir daher keine genaue quantitative Wiedergabe der empirischen Terme eines Moleküls durch die

* Völlig außer acht gelassen ist die Wechselwirkung mit anderen Elektronentermen, die im Resonanzfalle zu Störungen der Energiewerte Anlaß gibt. Für die Theorie der Störungen siehe Kronig, l. c., für die Bestätigung beim Heliummolekül G. H. Dieke, Nature **123**, 446, 1929. Eingehender wird darüber demnächst in dieser Zeitschrift berichtet werden.

im ersten Abschnitt abgeleiteten Formeln erwarten. Jedoch soll gezeigt werden, daß der allgemeine Verlauf der Energiewerte beim Heliummolekül sehr befriedigend bis in alle Einzelheiten durch die Theorie wiedergegeben wird, während alle bisher angewandten Formeln in den Übergangsfällen völlig versagten.

Die σ- und π-Terme.

§ 9. Es ist ohne weiteres klar, daß die Terme des Heliumbandenspektrums, die von Mulliken und Curtis als s-Terme bezeichnet wurden, $\sigma\,\Sigma$-Terme sind. Dafür spricht ihre absolute Lage (Analogie mit den Termen des Heliumatoms) und der Umstand, daß sie keine Entkopplungserscheinungen zeigen.

Im ersten Abschnitt (§ 3 und § 6) wurden die Eigenschaften eines π-Komplexes beschrieben (siehe auch Fig. 1). Die zuerst von Curtis im Heliumbandenspektrum gefundenen p-Terme sind in unserer Bezeichnung als $\pi\,\Pi$-Terme aufzufassen. Wir sahen, daß sie doppelt sein müssen, und zwar sollte bei positivem α für ungerade Werte von j nur die tiefer gelegene $\pi\,\Pi_a$-Komponente und für gerade j die höher gelegene $\pi\,\Pi_b$-Komponente anwesend sein. Jedoch sprechen alle weiter unten zu diskutierenden Eigenschaften dafür, daß der höher gelegene Term als $\pi\Pi_a$-Term aufzufassen ist. α wird dann negativ, und wir haben einen verkehrten Komplex vor uns. Da j-Diagramm eines solchen Komplexes erhält man, wenn man Fig. 1 an einer horizontalen Geraden spiegelt. Die Tatsache, daß die Kopplungskonstante negativ ist, scheint befremdend und muß mit einer durch die vorliegende Theorie noch nicht zu erklärenden Eigenschaft des Heliummoleküls zusammenhängen.

Die Formeln (2) oder die Fig. 1 zeigen, daß die $\pi\,\Pi_a$-Terme (dies sind die Terme, die bei den $\pi\,\Pi \longleftrightarrow \sigma\,\Sigma$-Übergängen die Q-Zweige bilden) sich genau so wie $\sigma\,\Sigma$-Terme verhalten müssen, daß die Abhängigkeit der Energie von j also unabhängig von α angenähert durch die Formel

$$\text{const} + Bj(j+1) - \beta(j+{}^1/_2)^4 \qquad (12)$$

ausgedrückt werden kann, während die $\pi\,\Pi_b$-Terme systematische Abweichungen davon zeigen sollen.

Bis jetzt hat man immer alle Terme durch eine Formel (12) darzustellen versucht. Curtis fand, daß eine derartige Darstellung zwanglos bei den $\pi\,\Pi_a$-Termen möglich ist, während die $\pi\,\Pi_b$-Terme zu Schwierigkeiten Anlaß gaben. Das ist jetzt unschwer zu verstehen. Die $\pi\,\Pi_b$-Terme zeigen alle schon Zeichen der Entkopplung, man kann also nicht

erwarten, daß sie sich durch Formeln vom Typus (12) darstellen lassen. Zwar zeigen die Formeln (3), daß die ersten Korrektionsterme proportional mit $j(j+1)$ und $j^2(j+1)^2$ sind. Das bedeutet, daß in erster Annäherung die Terme noch durch eine Formel vom Typus (12) dargestellt werden können, worin aber die Konstanten eine andere Bedeutung haben. Daß die Übereinstimmung mit einer derartigen Formel nicht so besonders gut ist, kann man leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß die Reihen ziemlich schlecht konvergieren und deshalb auch noch die Summe der übrigen Terme einen Einfluß hat. Man kann deshalb alle die von Curtis und anderen aus den Q-Zweigen der $p \longleftrightarrow s$-Banden berechneten Konstanten als einwandfrei annehmen, während den aus den R- und P-Zweigen berechneten keine Bedeutung beizumessen ist.

Man kann nun umgekehrt versuchen, aus der Größe der Abweichung von der Formel (12) die Werte der Kopplungskonstanten zu berechnen. Die Aufspaltung der Terme ist nach (3) für große α angenähert

$$\frac{4B}{\alpha - 2} j(j+1), \tag{13}$$

woraus für die Aufspaltung der Differenzen $F(m+1) - F(m-1)$ folgt:

$$\frac{16B}{\alpha - 2}(j + {}^1/_2). \tag{14}$$

Die Aufspaltung kann man beim Heliumspektrum nicht direkt aus den Wahrnehmungen folgern, da nur ungerade $\pi\,\Pi_a$- und nur gerade $\pi\,\Pi_b$-Terme vorkommen. Kennt man die Konstanten B und β, so kann man aber auch die geraden $\pi\,\Pi_a$-Terme berechnen.

Deshalb wurden erst die Konstanten aller $\pi\,\Pi_a$-Terme neu berechnet. Sie wichen nur unwesentlich von den schon früher von Curtis und Mulliken gefundenen Werten ab. Sodann wurde aus den damit berechneten $\pi\,\Pi_a$-Differenzen und den beobachteten $R(j-1) - P(j+1)$-Differenzen die Aufspaltung gefunden, die in der Tat angenähert durch die Formel (14) dargestellt werden kann. Man findet

Tabelle 1. Konstanten der π-Terme.

Term	Empirische Bezeichnung	B	$\beta \cdot 10^4$	$A \cdot 10^{-3}$	$\alpha = \frac{A}{B}$	ω_0
$2\pi\,{}^3\Pi$	$2p$	7,336	5,23	— 8,89	— 1212	1699
$3\pi\,{}^3\Pi$	$3p$	7,173	5,05	— 2,97	— 414	1652
$4\pi\,{}^3\Pi$	$4p$	7,128	5,06	— 1,40	— 197	1634
$5\pi\,{}^3\Pi$	$5p$	7,113	5,00	— 0,998	— 140	1634
$2\pi\,{}^1\Pi$	$2P$	7,296	5,09	— 12,4	— 1700	—
$3\pi\,{}^1\Pi$	$3P$	7,166	5,17	— 4,47	— 624	1651
$4\pi\,{}^1\Pi$	$4P$	7,131	5,28	— 2,19	— 307	—

Die Werte von A* geben nach (3) den Abstand zwischen den $\pi\Pi$- und $\pi\Sigma$-Termen an. Die letzteren waren bisher noch nicht bekannt**. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Werte von α mit zunehmender Hauptquantenzahl τ des Termes kleiner werden. Das muß man auch erwarten, denn größere Werte von τ bedeuten, daß sich das Valenzelektron weiter von den Kernen entfernt, wodurch es weniger stark unter den Einfluß der richtenden Wirkung der Kernverbindungslinie gerät, und dadurch muß die Kopplungskonstante kleiner werden. Verglichen mit den weiter unten zu behandelnden δ-Termen sind die Bahnimpulse der π-Terme alle verhältnismäßig stark an die Kernverbindungslinie gekoppelt. Die Abweichungen aus Zustand I sind bei keinem der behandelten Terme so groß wie in dem in Fig. 1 dargestellten Falle ($\alpha = 50$).

Die Genauigkeit der Werte von A bzw. α ist nicht sehr groß, da sie aus den kleinen Aufspaltungen berechnet werden müssen. Bei den höheren Termen, wo die Aufspaltung größer ist, macht die Spärlichkeit der Daten und die Anwesenheit von Störungen die Resultate unsicherer. Wir sind augenblicklich mit einer Revision der ultravioletten Banden beschäftigt und werden deshalb die Konstanten der weiteren Terme nach deren Beendigung mitteilen***.

Bemerkenswert ist, daß die π-Terme des Singulett- (Par-) Systems alle dem Absolutwert nach größere Werte von A bzw. a haben als die entsprechenden des Triplett- (Ortho-) Systems. (Bei den δ-Termen ist es gerade umgekehrt.) Die Werte von B sind auch alle etwas größer, nähern sich aber einer gemeinsamen Grenze (nicht weit von $B = 7{,}100$), wodurch das Trägheitsmoment des He_2-Ions bestimmt ist. Dieser gemein-

---

* In der vorläufigen Mitteilung an Nature wurde versehentlich das Zeichen der Kopplungskonstante verkehrt gegeben.

** In III. werden die Banden gegeben, die zu Übergängen von den bekannten σ- und δ-Termen zu einem neuen Term gehören, der ungefähr 6120 cm^{-1} über dem $2\,\pi\Pi$-Term liegt. Nach Tabelle 7 sollte der $2\,\pi\Sigma$-Term 8890 cm^{-1} über dem $2\,\pi\Pi$-Term liegen, und dieser Wert kann aus den im Texte erwähnten Gründen nur als der Größenordnung nach genau betrachtet werden. Da der neue Term auch weiter alle verlangten Eigenschaften hat, liegt es nahe, in ihm den gesuchten $2\,\pi\Sigma$-Term zu sehen.

*** Die B-Werte sind 7,108 für $6\,p$, 7,105 für $7\,p$, 7,103 für $8\,p$ und 7,101 für $9\,p$. Sie zeigen deutlich das Konvergieren gegen den Wert für das Ion. Daraus folgt, daß das Trägheitsmoment des He_2^+-Ions $3{,}90 \cdot 10^{-40}$ beträgt, während das Trägheitsmoment des neutralen He_2-Moleküls im $2\,s$-Zustande $3{,}650 \cdot 10^{-40}$ ist. Die Werte der Kopplungskonstanten, für deren Berechnung die Näherungen (13) und (14) nicht mehr ausreichen, werden an anderer Stelle mitgeteilt. Ein großer Teil der in dieser Arbeit angegebenen Konstanten ist auf Grund neuer, bisher noch nicht veröffentlichter Messungen berechnet.

samen Grenze nähern sich auch die B-Werte der σ-Terme ($B = 7{,}589$ für $2\,^3\sigma$, 7,227 für $3\,^3\sigma$, 7,149 für $4\,^3\sigma$, 7,117 für $5\,^3\sigma$, 7,109 für $6\,^3\sigma$; vgl. III), die alle etwas größer sind als die B-Werte der π-Terme. Wie Tabelle 2 zeigt, sind die B-Werte der δ-Terme kleiner und nähern sich von unten her der gemeinschaftlichen Grenze. Wenn man die B-Werte der höheren σ- und π-Terme einerseits und der höheren δ-Terme andererseits berechnet, kann man das Trägheitsmoment des Ions zwischen ziemlich enge Grenzen einschließen. Dies soll in einer späteren Arbeit so genau wie möglich durchgeführt werden. Ähnliche Eigenschaften gelten auch für die Werte der Kernschwingungsfrequenz. Alles dies ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß alle Terme von einem Valenzelektron herrühren.

Die δ-Terme.

§ 10. Da die Exzentrizität einer Bahn mit $l = 2$ kleiner ist als die einer π-Bahn, ist das Valenzelektron im Mittel weiter von den Kernen entfernt und dadurch ist die Kopplungskonstante bei den δ-Termen kleiner zu erwarten. Im ersten Teile ist gezeigt worden, daß die Terme eines δ-Komplexes dann ganz abweichende Eigenschaften zeigen. Daß die im Bandenspektrum des Heliums gefundenen Terme d, x, y, z einen δ-Komplex bilden, ist schon von Weizel wahrscheinlich gemacht worden. Doch legt Weizel seinen Betrachtungen eine Termformel zugrunde, gegen die theoretische Bedenken bestehen, und die auch praktisch selbst nicht angenähert erfüllt ist. Darum können die Resultate Weizels nur qualitativer Natur sein. Soweit sie aber dieselben Züge des Komplexes behandeln wie die vorliegenden Arbeit, stimmen sie mit deren Resultaten überein.

Wie bei den π-Termen ist zu erwarten, daß, je größer die Hauptquantenzahl τ des Termes ist, desto kleiner die Kopplungskonstante*. Während jedoch bei den π-Termen die Eigenschaften der Terme noch nicht stark von denen des Falles I abweichen, ist man schon beim $3\,\delta$-Komplex in einem Übergangsfalle zwischen Fall I und II. Die Lösungen (9) sind für diesen Fall schon unbrauchbar, da sie selbst für kleine Werte von j viel zu schlecht konvergieren. Dieser Umstand macht eine genaue quantitative Konstantenberechnung ziemlich umständlich und zeitraubend. Die im Anfang dieses Abschnittes erwähnten Abweichungen des wirklichen

* Die Kopplungskonstante ist im Gegensatz zu den π-Termen bei allen δ-Termen positiv.

Moleküls von dem im ersten Abschnitt gebrauchten Modell komplizieren die Sache noch mehr. Deshalb ist von einer genauen Darstellung der Bandenlinien durch die Formeln des Abschnittes I abgesehen und diese werden nur gebraucht, um die allgemeinen Eigenschaften der Terme zu diskutieren.

Um die Lage der Energieniveaus des Heliummoleküls deutlich zu machen, sind in den Fig. 5 und 6 alle bisher im Heliumbandenspektrum beobachteten Rotationsterme mit den Hauptquantenzahlen $\tau = 3$ und 4 gezeichnet. Die Terme sind alle mit Hilfe der Kombinationsbeziehungen direkt aus den beobachteten Linien berechnet*. Die relative Lage der σ- und δ-Terme, die alle mit den $2p$-Termen kombinieren, kann deshalb ungefähr mit der Genauigkeit der Messungen bestimmt werden. Um die Lage

---

* Man kann ungefähr wie folgt zu Werke gehen. Da es vorläufig nur auf die relative Lage der Terme ankommt (die absoluten Werte werden später mit Hilfe der Rydbergformel bestimmt), kann man den Wert eines Terms willkürlich annehmen. Wir setzen z. B. $4z(3) = 0$. Man hat für die $2p - 4z$-Bande

$$R(j) - R(2) = 2p(j) - 2p(2) - 4z(j+1) + 4z(3),$$
$$Q(j) - Q(3) = 2p(j) - 2p(3) - 4z(j) \quad + 4z(3).$$

Man findet die $2p$-Differenzen aus irgend einer Bande, die den $2p$-Zustand als Endzustand hat, z. B. $2p - 3d$. Man hat nämlich:

$$R_b(m-1) - P_b(m+1) = 2p_b(m+1) - 2p_b(m-1),$$
$$R_a(m-1) - P_a(m+1) = 2p_a(m+1) - 2p_a(m-1).$$

Summiert man diese Werte von $m = 3$ bis $m = j-1$ bzw. von $m = 4$ bis $m = j-1$, so erhält man $2p_b(j) - 2p_b(2)$ bzw. $2p_a(j) - 2p_a(3)$. Um die Genauigkeit zu erhöhen, nimmt man zweckmäßig das Mittel von allen Banden, die den $2p$-Zustand als Endzustand haben. Um eine Vorstellung von der Genauigkeit zu geben, die man dabei erreicht, gebe ich die auf diese Weise berechneten Werte der $4z$-Terme:

$j=$		3	5	7	9	11	13	15	17
$4z(j)$	aus R-Zweig	0	77,63	208,68	394,02	633,57	926,95	1273,56	1677,02
	aus Q-Zweig	0	77,57	208,22	393,93	633,62	927,01	1273,52	1677,03
	Mittel	0	77,60	208,68	393,97	633,60	926,98	1273,54	1677,02

Für die Berechnung des Wertes von $4z(j)$ aus dem R-Zweig müssen $j-1$ verschiedene Linien miteinander kombiniert werden (wenn man von der Mittelwertbildung absieht). Für die Berechnung desselben Wertes aus dem Q-Zweig sind ebenfalls $j-1$ Linien nötig, die aber alle von den anderen $j-1$ verschieden sind. Die aus dem R- und Q-Zweige berechneten Werte sind also völlig unabhängig voneinander. Die überraschend gute Übereinstimmung ist also ein Zeichen für die Genauigkeit der Messungen und zeigt, daß keine systematischen Fehler vorhanden sein können.

Bildet man nun die Differenzen der Linien der übrigen Banden mit den Linien der Bande $2p - 4z$, die denselben Endzustand haben, so findet man die übrigen Terme. Hat man so auch die s-Zustände gefunden, dann berechnet man mit Hilfe

der p-Terme festzulegen, ist es nötig, von den absoluten, mit Hilfe von Rydberg-Ritz-Formeln bestimmten Termwerten der Nullinien Gebrauch zu machen*. Diese absoluten Termwerte sind viel weniger genau, so daß es möglich ist, daß die p-Terme relativ zu den übrigen noch etwas verschoben

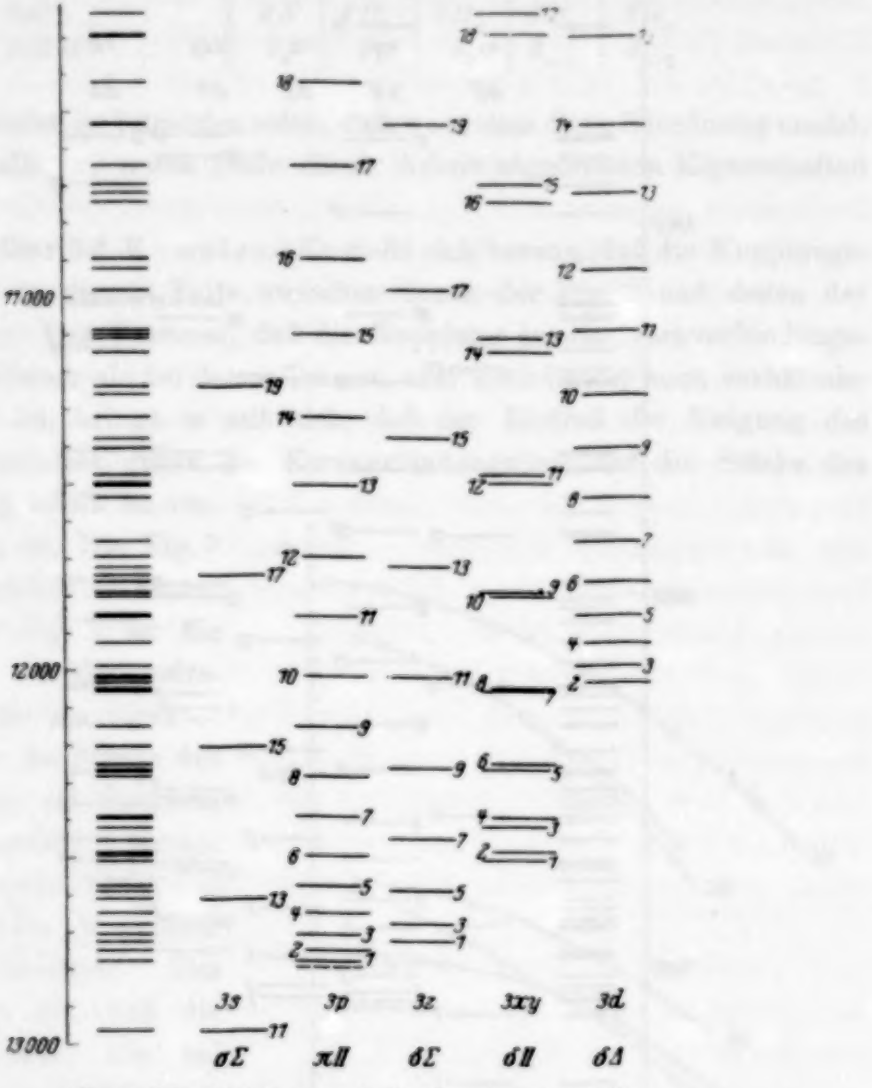


Fig. 5. Die Tripletterme mit der Hauptquantenzahl 3.

werden müssen. Die tiefsten 3 s-Terme sind, um Raum zu sparen, weggelassen. Ebenso sind, um die Figuren nicht zu unübersichtlich zu machen,

der Termkonstanten die Nullinie. Ein Vergleich dieses Wertes mit dem aus der Rydbergformel erhaltenen gibt den Wert der willkürlich gewählten Konstanten und damit die absoluten Werte aller Terme.

Man kann dieses Verfahren natürlich auf viele Weisen variieren, und welcher Weg am zweckmäßigsten ist, hängt ganz von dem speziellen Falle ab.

* Vgl. die Zusammenstellung bei Weizel und Füchtbauer, ZS. f. Phys. **44**, 431, 1927.

die Terme mit der Oszillationsquantenzahl $v = 1$ weggelassen (die $3s^1$-Terme würden bei $\nu = 12\,238\,\mathrm{cm}^{-1}$ beginnen). In Fig. 6 fangen bei $\nu = 4710\,\mathrm{cm}^{-1}$ die Terme mit der Hauptquantenzahl $\tau = 5$ an, die ebenfalls der Übersichtlichkeit halber weggelassen sind. Die Spalte ganz

Fig. 6. Die Tripletterme mit der Hauptquantenzahl 4.

links gibt alle Terme zammmen. Man sieht, daß, da die Rotationsterme der verschiedenen Elektronenniveaus ineinandergreifen, von einer regelmäßigen Anordnung der Terme wenig mehr zu sehen ist. Daß die Linien in den Banden viel übersichtlicher geordnet sind als die Terme selbst, ist dem Walten der Auswahlregel für j zu verdanken.

Wie schon teilweise Weizel gezeigt hat, muß man die empirischen Terme und die theoretischen auf die folgende Weise einander zuordnen:

	z	x	y	d_b	d_a
Fall I	$\delta\Sigma$	$\delta\Pi_b$	$\delta\Pi_a$	$\delta\Delta_b$	$\delta\Delta_a$
Fall II	δ_2	δ_1	δ_0	δ_{-1}	δ_{-2}

Wir werden im folgenden sehen, daß, wenn man diese Zuordnung macht, die Terme alle im ersten Teile dieser Arbeit abgeleiteten Eigenschaften zeigen.

§ 11. Der 3δ-Komplex. Es stellt sich heraus, daß die Kopplungsverhältnisse in diesem Falle zwischen denen der Fig. 2 und denen der Fig. 3 liegen. Der Umstand, daß die Kopplung an die Kernverbindungslinie zwar kleiner als bei den π-Termen, aber doch immer noch verhältnismäßig groß ist, bringt es mit sich, daß der Einfluß der Neigung des Elektronenimpulses gegen die Kernverbindungslinie auf die Stärke der Kernbindung nicht zu vernachlässigen ist. Die Fig. 7 läßt dies deutlich erkennen.

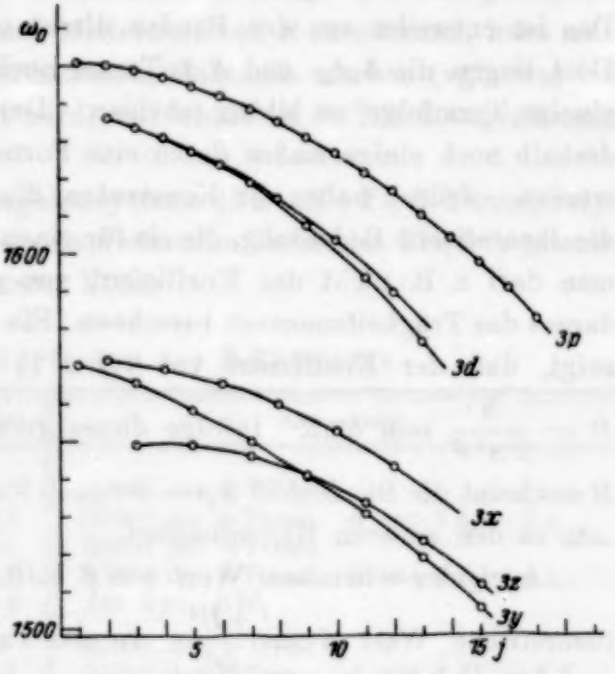


Fig. 7. Kernschwingungsenergie des 3δ-Komplexes als Funktion von j.

In der Fig. 7 ist die Größe der Oszillationsfrequenz ω_0, die ein direktes Maß ist für die Stärke der Kernbindung, als Funktion des Totalimpulses j dargestellt. Man sieht zuerst, daß ω_0 mit größer werdender Rotation abnimmt. Das rührt davon her, daß die Zentrifugalkräfte, die bei der Rotation auftreten, von den Kräften, die die Kerne zusammenhalten, abgezogen werden müssen. Die Kurve für $3p$, die zum Vergleich hinzugezeichnet ist, zeigt, daß bei diesen Termen von einer Entkopplung in dem Verlauf der Werte von ω_0 noch nichts zu merken ist. Die Werte für $3p_a$ und $3p_b$ liegen nämlich auf einer Kurve. Bei dem 3δ-Komplex ist es anders. Die ω_0-Werte der $3d$-Terme zeigen schon eine deutliche

Aufspaltung und die der $3x$- und $3y$-Terme ist noch bedeutend größer. Weiter sehen wir bei den 3δ-Termen, daß die Kernbindung des rotationslosen Moleküls stark von der Neigung des Elektronenbahnimpulses l gegen die Kernverbindungslinie abhängt. Wenn die Projektion von l auf die Kernverbindungslinie 2 ist, wie bei den d-Termen, so sind die Kerne bedeutend stärker gebunden, als wenn der Elektronenbahnimpuls senkrecht darauf steht, wie bei den s-Termen. Dies Verhalten zeigt, daß die Orientierung der Bahn des Valenzelektrons hier noch merkbaren Einfluß hat. Es ist also auch zu erwarten, daß die Trägheitsmomente in den drei Zuständen verschieden sein werden, und zwar am größten für den Σ-Zustand, kleiner für den Π-Zustand und am kleinsten für den Δ-Zustand *.

Aus diesem Grunde ist es zwecklos, zu versuchen, die Terme durch die Formeln des ersten Abschnittes darzustellen. Wir können aber trotzdem feststellen, daß eine große Anzahl der im ersten Abschnitt abgeleiteten Eigenschaften eines δ-Komplexes in unserem Falle vorhanden ist. Genau so, wie es die Formeln (9) erwarten lassen, zeigen die $\delta\Delta$-Terme die kleinsten Abweichungen vom Zustand I und die kleinste Aufspaltung. Das ist entweder aus den Banden direkt oder aus der Fig. 5 abzulesen. Dort liegen die $\delta\Delta_a$- und $\delta\Delta_b$-Terme noch angenähert so, daß sie eine einzige Termfolge zu bilden scheinen. Der Verlauf der $\delta\Delta$-Terme kann deshalb noch einigermaßen durch eine Formel vom Typus (12) dargestellt werden. Jedoch haben die Konstanten, die man dann erhält, nicht mehr die theoretische Bedeutung, die sie für einen $\sigma\Sigma$-Term haben würden, und man darf z. B. nicht den Koeffizient von $j(j+1)$ gleich B setzen und daraus das Trägheitsmoment berechnen. Ein Vergleich mit den Formeln (9) zeigt, daß der Koeffizient von $j(j+1)$ für beide Terme größer als $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$ sein muß. Infolge dieses größeren scheinbaren Wertes von B erscheint die Bande 573 $2p - 3d$ nach Violett abschattiert, im Gegensatz zu den anderen Heliumbanden.

Auch der scheinbare Wert von β sollte nach (9) größer sein als der theoretische Wert $\beta = \frac{4B^3}{\omega_0^2}$. In der Tat ist dies der Fall. Die von Curtis berechneten Werte $8{,}12 \cdot 10^{-4}$ und $7{,}22 \cdot 10^{-4}$ sind anormal groß. Die auf diese Weise berechneten Konstanten zeigen also die Abweichungen in der guten Richtung. Jedoch haben die so erhaltenen Konstanten keine

* Die π-Terme zeigen dieselbe Eigenschaft. Das Trägheitsmoment des $2\pi\Sigma$-Terms ist bedeutend größer als das des $2\pi\Pi$-Terms (vgl. III). Beim Wasserstoffmolekül ist das in noch stärkerem Maße der Fall.

weitere physikalische Bedeutung, da sie erhalten sind durch die Anwendung einer Formel, die hier schon nicht mehr angewandt werden darf.

Das auffallendste Merkmal der $3\delta\,\Pi$-Terme ist, daß $3\delta\,\Pi_b(3x)$ sich noch ungefähr wie $3d$ durch eine quadratische Formel darstellen läßt, während $3\delta\,\Pi_a(3y)$ direkt in die Augen springende Anomalien zeigt. Ein Blick auf die Fig. 2 oder 3 macht dies verständlich und die Formeln (9) zeigen, daß die scheinbaren Werte von B und β kleiner als die wahren Werte sein müssen. Curtis fand in der Tat viel zu kleine Werte ($B = 6{,}62$ und $\beta = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$). Die Abweichungen von $3y$ sind positiv und sehr groß, so daß dadurch der P-Zweig das Aussehen eines Q-Zweiges, der Q-Zweig das Aussehen eines R-Zweiges und der R-Zweig das Aussehen eines S-Zweiges hat.

Endlich zeigt der $\delta\,\Sigma$-$(3z)$-Term sehr starke negative Abweichungen von der Deslandresschen Formel, so daß der R-Zweig schon fast das Aussehen eines P-Zweiges hat. Alle diese Eigenschaften sind mit den im ersten Teile gefundenen Eigenschaften eines δ-Komplexes im Einklang. Die Intensitäten werden in § 14 diskutiert werden. Um wenigstens die Größenordnung von A und einen Mittelwert von B zu erhalten, kann man von dem in § 7 erwähnten Summensatz Gebrauch machen (vgl., was bei den 4δ-Termen darüber gesagt wird) und erhält die in Tab. 2 angegebenen Werte.

Der 3δ-Komplex des Singulettsystems ($3D$-, X-, Y-, Z-Terme) zeigt dieselben Eigenschaften wie die entsprechenden Terme des Triplettsystems. Die Kopplungskonstante ist etwas kleiner.

Tabelle 2. Konstanten der δ-Komplexe.

Term	B	$\beta \cdot 10^4$	A	a	Anmerkung
$3\,^3\delta$	7,034	5,22	—	—	Mittel der a-Terme
	7,072	5,31	165	23,3	Mittel der b-Terme. A aus $3d_b - 3x$
$4\,^3\delta$	7,067	5,01	—	—	Mittel der a-Terme
	7,088	5,28	75,06	10,6	Mittel der b-Terme. A aus $4d_b - 4x$
$6\,^3\delta$	7,092	5,00	—	< 4	Aus $2p - 6\,^3\delta_1$
$3\,^1\delta$	7,039	—	—	—	Mittel der a-Terme
	7,079	4,98	132	18,6	Mittel der b-Terme. A aus $3D_b - 3X$
$5\,^1\delta$	7,082	4,34	—	—	Aus $2P - 5\,^1\delta_0$
	7,092	5,48	30,5	4,31	Aus $2P - 5\,^1\delta_{\pm 1}$. A aus $5\delta_0 - 5\delta_{\pm 2}$

§ 12. Der 4δ-Komplex. Die Fig. 8, die genau so wie Fig. 7 konstruiert ist, zeigt, daß beim 4δ-Komplex die Abhängigkeit der Kernschwingungsenergie von der Neigung des Bahnimpulses gegen die Kernverbindungslinie lange nicht mehr so stark ist wie beim 3δ-Komplex.

(Die ω_0-Aufspaltung für verschwindende Rotation ist beim 3 δ-Komplex ungefähr doppelt so groß.) Bemerkenswert ist, daß der Wert von ω_0 für die $\delta\,\Delta$-Terme praktisch unverändert geblieben ist, während die Oszillationsenergie für die $\delta\,\Pi$- und $\delta\,\Sigma$-Terme größer geworden ist.

Keiner der Terme des 4 δ-Komplexes läßt sich auch nur einigermaßen durch eine Deslandressche Formel darstellen, und bildet man die Differenzen $F(j+1) - F(j-1)$, so zeigen sich starke Abweichungen vom linearen Verlauf, und eine Darstellung durch die bisher gebrauchten Formeln ist nicht möglich. Zur Konstantenberechnung kann man hier aber besser als beim 3 δ-Komplex vom Summensatz des § 7 Gebrauch machen. In der Tab. 3 sind die aus den Banden berechneten Differenzen angegeben und die Mittel der z-, y-, d_a-Terme einerseits und die der x- und d_b-Terme andererseits. Alle Abweichungen von der gewöhnlichen Bandenformel, die die Terme selbst in so starkem Maße zeigen, sind aus den Mittelwerten verschwunden. Man sieht das leicht durch einen Vergleich mit den entsprechenden 4 s-Differenzen, die zur Orientierung auch mit angegeben sind. Man sieht, daß die zweiten Differenzen der δ-Mittel denselben charakteristischen Verlauf zeigen, wie die zweiten Differenzen der s-Terme. Für kleine j sind sie fast konstant und nehmen dann infolge der Anwesenheit des Gliedes $-\beta(j+{}^1/_2)^4$ in der Termformel immer schneller ab.

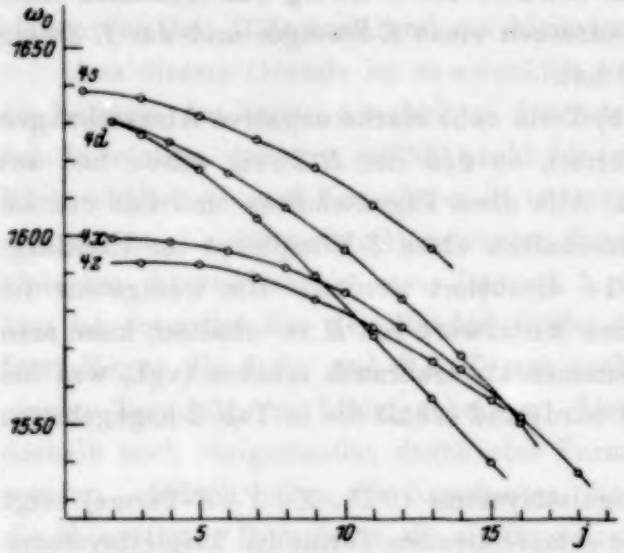


Fig. 8. Kernschwingungsenergie des 4 δ-Komplexes als Funktion von j.

Eine genauere Berechnung zeigt, daß die δ-Mittel mit derselben Genauigkeit durch die Formel (12) dargestellt werden, wie die $\sigma\,\Sigma$-Terme. Man kann also die Konstanten B und β aus den Mittelwerten der Tabelle ausrechnen. Man findet $B_a = 7{,}067$ und $B_b = 7{,}088$, wobei der Index a und b bedeutet, daß B_a aus dem Mittelwert der a-Terme und B_b aus dem Mittelwert der b-Terme berechnet ist. Der Unterschied in den beiden Werten könnte durch geeignete Wahl von β noch verkleinert werden. Wir halten den Unterschied aber für reell und glauben, daß er wie bei

Tabelle 3. $F(j+1) - F(j-1) = dF(j)$.

j	$d4d_a$	$d4y$	$d4z$	Mittel	2. Diff.	$d4s$	2. Diff.
2	—		29,21			71,55	
4	150,09	152,40	77,52	126,67	55,75	128,27	56,72
6	216,35	199,92	131,00	182,42	55,45	184,74	56,47
8	278,77	248,49	185,37	237,87	53,89	240,44	55,70
10	336,76	298,90	239,61	291,76	53,22	295,37	54,93
12	391,53	350,08	293,32	344,98	52,17	449,20	53,83
14	443,83	401,11	346,50	397,15	52,36*	401,73	52,53
16	493,91	451,14	403,49*	449,51*		447,70	45,97
18	541,77	499,81					

j	$d4d_b$	$d4x$	Mittel	2. Diff.
3	112,59	85,16	98,88	
5	173,76	136,43	155,10	56,22
7	231,89	189,46	210,68	55,58
9	288,35	242,79	265,57	54,89
11	342,93	295,90	319,42	53,85
13	395,95	348,44	372,20	52,78
15	447,36	399,70	423,53	51,33
17	496,98			

den 3δ-Termen von dem Umstand herrührt, daß das Valenzelektron noch einen Einfluß auf die Stärke der Kernbindung hat, und dadurch das Trägheitsmoment in den $\delta\Sigma$-, $\delta\Pi$- und $\delta\Delta$-Zuständen etwas verschieden ist. Bei dem 3δ-Komplex ist dieser Unterschied, wie zu erwarten ist, noch größer. Die Kopplungskonstante A oder α kann nun am besten mit Hilfe der Formel (8) berechnet werden, denn die Wurzeln der kubischen Gleichung (7) sind zu kompliziert. Aus (8) folgt nämlich

$$\delta_{-1}(j) - \delta_{+1}(j) = \sqrt{4(2j+1)^2 B^2 - 36A - 9A^2}.$$

Die $\delta_{-1} - \delta_{+1}$- $= \delta\Delta_b - \delta\Pi_b$-Werte erhält man als Differenzen entsprechender Linien der Banden $2p - 4d_b$ und $2p - 4x$. Beim 4δ-Komplex sind die Werte von A, die man für verschiedene j berechnet, einigermaßen konstant. Beim 3δ-Komplex zeigen sie größere Abweichungen, und die in der Tabelle gegebenen Werte sind nur der Größenordnung nach als genau zu betrachten. Man muß ferner aus den in § 8 erwähnten Gründen erwarten, daß man andere Werte von A erhält, wenn man sie auf andere Weise berechnet.

In der Fig. 9 ist der empirische 4δ-Komplex in einem j-Diagramm dargestellt, nach der Art der theoretischen Fig. 2 und 3. Von den auf die oben beschriebene Weise berechneten Termwerten wurde die Größe $Bj(j+1)$ abgezogen und die so erhaltenen reduzierten Terme als Funktion

* Diese Werte sind wegen der Störung in $4z$ (17) abnormal groß.

von j dargestellt. Die Ähnlichkeit der Fig. 3 und 9 springt sofort in die Augen, und man erkennt mit einem Blick die Richtigkeit der Zuordnung der empirischen Terme zu den theoretischen des ersten Abschnittes. Bei den $4y\text{-} = 4\,\Pi_a$-Termen ist zu sehen, daß sie einer horizontalen Asymptote zustreben, aber wieder kleiner werden. Dieser letztere Umstand, der auch bei den anderen Termen zu sehen ist, rührt wieder von der Vergrößerung des Trägheitsmomentes durch die Zentrifugalkräfte her, die im ersten Abschnitt nicht in Betracht gezogen wurde.

§ 13. Der $5\,^1\delta$-Komplex. Die Banden $2p - 5\delta$ des Triplettsystems liegen in einer sehr unübersichtlichen Gegend. Weizel gab einige Banden dieses Komplexes an. Unsere eigene Analyse ergab eine teilweise andere Anordnung. Da die Analyse aber noch nicht beendet ist, soll auf die Diskussion des $5\,^3\delta$-Komplexes vollständig verzichtet werden*. Die Verhältnisse liegen etwas günstiger bei den $2P - 5\,^1\delta$-Banden, bei $416\,\mu$, die in II. mitgeteilt wurden. Die Struktur dieser Banden ist auf den ersten Blick vollständig von den $2p - 3\delta$- und $2p - 4\delta$-Banden verschieden. Im folgenden soll versucht werden, zu zeigen, daß sich auch diese Banden mit Hilfe der im ersten Teil abgeleiteten Eigenschaften der δ-Komplexe verstehen lassen. Jedoch sind hier die Resultate nicht so sicher und eindeutig wie bei den 3δ- und 4δ-Komplexen.

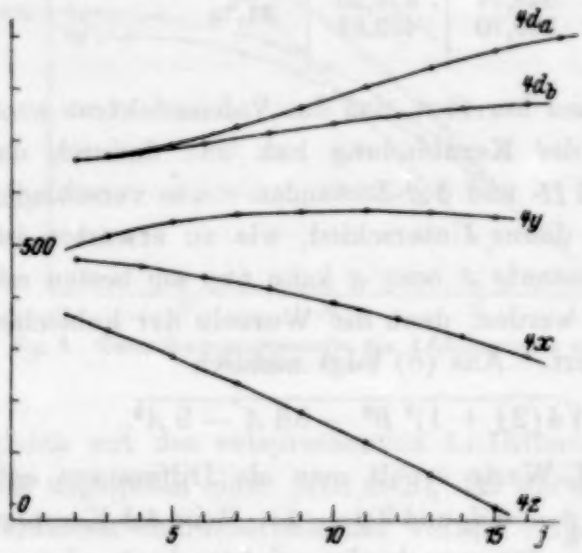


Fig. 9. j-Diagramm des empirischen $4\,\delta$-Komplexes.

Was die Banden um $416\,\mathrm{m}\mu$ besonders von den soeben behandelten Banden unterscheidet, ist die Abwesenheit der starken Abweichungen von der Deslandresschen Formel, die besonders die $2p - 4\delta$-Banden auszeichnete. Wir haben in § 6 gesehen, daß, wenn die Kopplungskonstante α klein ist und besonders, wenn sie in der Nähe von 4 liegt, die Theorie nur sehr kleine Abweichungen von der Deslandresschen Formel ergibt. Wir müssen also erwarten, daß der Wert von α für den $5\,^1\delta$-Komplex klein oder nicht sehr viel von 4

* Vgl. III. und die Anm. ** zu S. 104.

verschieden ist. Ein anders Merkmal, das die $2P - 5\,{}^1\delta$-Banden auszeichnet, ist das Ausfallen einiger Bandenzweige. Das wird in § 14 diskutiert werden.

Betrachten wir zuerst die in II. als $2P - 5Z$ und $2P - 5D_a$ bezeichneten Bandenzweige. Es war nicht möglich, andere, hierzu gehörige Zweige zu finden. Im folgenden § 14 werden wir finden, daß bei genügend starker Entkopplung der δ-Terme, während die π-Terme sich noch nicht viel von Fall I entfernt haben, bei einem $\delta_2 \to \pi\,\Pi$-Übergang nur ein R-Zweig und bei einem $\delta_{-2} \to \pi\,\Pi$-Übergang nur ein P-Zweig zu erwarten ist. Das Aussehen der Zweige wird aber durch die Veränderung von j_k bestimmt. Im Falle I ist j_k^2 bis auf eine Konstante gleich j^2, während im Falle II $j_k = j - \varrho$. Ist $\varrho = +2$ wie bei den z-Termen, dann entspricht ein R-Zweig $(j + 1 \to j)$ den Übergängen $j_k - 1 \to j_k$, während für den D_a-Term $(\varrho = -2)$ ein P-Zweig $(j - 1 \to j)$ den Übergängen $j_k + 1 \to j$ entspricht. Der R-Zweig der $2P - 5Z$-Bande sollte also das Aussehen eines P-Zweiges haben und der P-Zweig der $2P - 5D_a$-Bande das Aussehen eines R-Zweiges. Genau dieses Verhalten zeigen die beiden oben erwähnten Zweige, und dies ist der Grund dafür, daß sie in II. die dort gegebene Bezeichnung erhalten haben. Da der $5Z$-Term für kleine Werte von j gestört ist, lassen sich dafür schwierig die ersten Linien bestimmen. Eine derartige Schwierigkeit besteht nicht für die $2P - 5D_a$-Bande und es ist sehr wahrscheinlich, daß die in der Tabelle angegebene Linie wirklich die erste Linie des Zweiges ist. Da $j = 3$ der kleinstmögliche Wert des $D_a\,(\delta\,{}^1\Delta_a)$-Terms ist, muß die erste Linie des P-Zweiges die Nummer 4 erhalten. Berechnet man nun mit Hilfe der bekannten $2P$-Differenzen die Linien, die Übergängen $j_k - 1 \to j_k$ entsprechen (da j dabei drei Einheiten verändern würde, kann ein solcher Zweig in Wirklichkeit nicht vorkommen), so erhält man die folgenden Linien:

$j =$	4	6	8	10	12	14
Ber. $\overline{P}$-Zweig .	23 906,56	872,21	838,84	800,68	763,75	725,76
$5Z$, R-Zweig .	900,51	888,64	834,63	799,20	762,65	725,15

Darunter sind die Linien der $2P - 5Z$-Bande angegeben. Man sieht, daß diese und die berechneten Linien für größer werdende j immer dichter zusammenkommen. Dasselbe gilt also für die $5Z$- und $5D_a$-Terme, wenn man sie als Funktion von j_k betrachtet. Das ist gerade das Verhalten, das wir nach § 6 und Fig. 4 für die δ_{+2}- und δ_{-2}-Terme erwarten müssen,

wenn man sich noch nicht weit vom Fall II entfernt hat. Da der δ_{+2}-($5Z$)-Term unter dem δ_{-2}-($5D$)-Term liegt, muß α größer als 4 sein.

Nachdem durch diese Beziehung auch die Numerierung in der $2P - 5Z$-Bande festgelegt, und die Interpretation der beiden Banden wahrscheinlich gemacht ist, können wir auch die Bedeutung der beiden anderen in II. angegebenen Banden bei λ 416 mμ angeben. Die beiden Banden haben dieselbe Struktur und fast dieselben Konstanten, so daß die Zweige einander mit dem fast konstanten Abstand von ungefähr 10 cm^{-1} parallel laufen. Etwas Derartiges haben wir, wie ein Blick auf Fig. 4 lehrt, beim Fall II zu erwarten, und zwar muß die mehr nach Violett gelegene Bande dann als $2P - 5Y$ angesehen werden. Die Linien $Q(1)$ und $P(2)$ sind bis jetzt noch nicht identifiziert. Sie sollten auch anwesend sein.

Zieht man die in § 14 behandelten Intensitätsverhältnisse in Betracht, so ergibt sich für die Erklärung der in II. als $2P - 5\,^1\delta_u$ bezeichneten Bande die folgende Möglichkeit:

P-Zweig: Q-Zweig von $2P - 5X$ ($5\,^1\delta_1 \rightarrow 2\pi^1\Pi$),
Q-Zweig: R-Zweig von $2P - 5X$ und P-Zweig von $2P - 5D_b$ ($5\,^1\delta_{-1} \rightarrow 2\pi^1\Pi$),
$\bar{R}$-Zweig: Q-Zweig von $2P - 5D_b$.

Es ist also angenommen, daß $5\delta_{+1}(j_k)$ und $5\delta_{-1}(j_k)$ so dicht zusammenfallen, daß sie nicht mehr getrennt werden können. Die Linien des $\bar{Q}$-Zweiges müssen also unaufgelöste Dubletts sein. Wir haben in § 6 gesehen, daß die Theorie ein derartiges Verhalten fordert, wenn $\alpha \sim 4$. Dann sollte dasselbe aber auch für die $5\delta_{\pm 2}$-Terme gelten, und zwar ist theoretisch nach (10) die Dublettaufspaltung für die letzteren Terme immer kleiner als für $5\delta_{\pm 1}$. Wir haben aber gesehen, daß die empirischen $5\delta_{\pm 2}$-Terme noch eine merkbare Aufspaltung haben. Die einfache Theorie des ersten Abschnitts ist nicht imstande, diese Abweichung zu erklären. Auch die Intervallregel versagt. Während theoretisch gilt

$$5\delta_0(j_k) - 5\delta_{\pm 1}(j_k) : 5\delta_{\pm 1}(j_k) - 5\delta_{\pm 2}(j_k) = 1:3,$$

findet man empirisch ein Verhältnis von ungefähr 1 : 5.

Diese Abweichungen im Verhalten des Heliummoleküls vom Verhalten des Modells müssen wahrscheinlich dem Nichterfülltsein der Proportionalität der Störungsenergie mit $\cos^2\varphi$ zugeschrieben werden. Auch die Störung der Terme durch die in der Nähe liegenden 5σ-Terme wird vielleicht eine Rolle spielen. Der Abstand der δ_0-Terme von den $\delta_{\pm 2}$-Termen hat

den ungefähr konstanten Wert 61 cm^{-1}. Nach (10) ist also $2A = 2B\alpha = 61$. Aus $2P - 5\,{}^1\delta_g$ und $2P - 5\,{}^1\delta_u$ findet man $B = 7{,}082$ bzw. 7,092, wovon der letztere Wert wahrscheinlich der bessere ist, da der $5\,{}^1\delta_u$-Term keine merkbaren Abweichungen von der Deslandresschen Formel zeigt. Man findet somit $\alpha = 4{,}3$. Dieser Wert von α folgt also aus dem Abstand zweier Banden, während wir oben aus der Tatsache daß die Abweichungen vom Deslandresschen Gesetz für die einzelnen Banden klein sind, geschlossen hatten, daß α sehr klein oder nicht viel von 4 verschieden sein muß. Man findet also gute Übereinstimmung. Doch sei noch einmal betont, daß die Interpretation des $2P - 5\,{}^1\delta$-Bandenkomplexes nicht so sicher ist, wie die der weiter oben behandelten $2p - 3\delta$- und $2p - 4\delta$-Komplexe. Ob die hier gegebene Deutung richtig ist, wird die weitere Analyse der Banden zeigen, worauf ich in einer folgenden Arbeit zurückzukommen hoffe.

In der Tabelle 2 sind auch Konstanten für die $6\,{}^3\delta$-Terme angegeben Die $2p - 6\,{}^3\delta$-Banden sind noch sehr unvollständig analysiert und ich hoffe auch hierauf in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

Die Intensitäten.

§ 14. Wir wollen uns hier auf einige einfache Bemerkungen mehr oder weniger qualitativer Art beschränken, die imstande zu sein scheinen, genügend Rechenschaft von dem allgemeinen Intensitätsverlauf zu geben Eine eingehendere Darstellung im Zusammenhang mit quantitativen Intensitätsmessungen, die im hiesigen Institut vorbereitet werden, soll später gegeben werden. Die hier gegebene Betrachtung stützt sich in der Hauptsache auf die mechanischen Eigenschaften des Modells und das Korrespondenzprinzip und ist deshalb nur qualitativer Art.

Die Intensitäten sind gegeben durch die Anzahl der Moleküle im Beginnzustand, multipliziert mit den Übergangswahrscheinlichkeiten. Uns interessiert hier nur der zweite Faktor, wodurch in der Hauptsache die relative Intensität von R-, P- und Q-Zweig zueinander bestimmt wird.

A. Für den Fall 1 sind die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse ausführlich von Mulliken* diskutiert worden. Für einen $\delta \rightarrow \pi$-Übergang hat man:

a) $\delta\,\Sigma \rightarrow \pi\,\Pi$. P-, Q- und R-Zweig sind anwesend. Die Intensität der drei Zweige ist von derselben Größenordnung.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **29**, 391, 1927.

b) $\delta\,\Pi \rightarrow \pi\,\Pi$. P- und R-Zweig stark. Für kleine Werte von j auch ein Q-Zweig, dessen Intensität im Verhältnis zum R- oder P-Zweig wie j^{-2} abnimmt.

c) $\delta\,\Delta \rightarrow \pi\,\Pi$. P-, Q- und R-Zweige. Intensität von derselben Größenordnung.

d) $\delta\,\Sigma \rightarrow \pi\,\Sigma$. Nur P- und R-Zweig.

e) $\delta\,\Pi \rightarrow \pi\,\Sigma$. P-, Q- und R-Zweig. Intensität von derselben Größenordnung.

Diese Intensitätsverhältnisse sollte man erwarten, wenn sowohl für den Anfangs- wie den Endzustand Fall I realisiert ist.

B. Anfangs- und Endzustand in Fall II. Man hat verschwindende Kopplung des Elektronenbahnimpulses mit der Rotation. Deshalb keine Übergänge, wobei j_k und ϱ zugleich springen. Im übrigen $j_k \pm 1 \rightarrow j_k$ und $j_k \rightarrow j_k$ (vgl. Hund, l. c.).

C. Anfangszustand Fall II, Endzustand Fall I. Das Korrespondenzprinzip gibt keine eindeutigen Resultate mehr, da die Eigenschaften von Anfangs- und Endzustand zu sehr verschieden sind. Man kann jedoch noch immer einige Aussagen machen. Auf jeden Fall gilt $\begin{matrix} j+1 \\ j \\ j-1 \end{matrix} \searrow \rightarrow j$. Sowohl für Fall I, wie für Fall II ist der Kernimpuls j_k konstant und angenähert eine ganze Zahl, und zwar ist für Fall II $j_k = j - \varrho$ und für Fall I für große j, $j_k = j$. Für die Zwischenfälle ist der Zusammenhang zwischen j und j_k komplizierter und in manchen Fällen der Kernimpuls keine Konstante mehr. Wir müssen nun nach dem Korrespondenzprinzip erwarten, daß für große j_k neben der Auswahlregel für j auch gilt $j_k \pm 1 \rightarrow j_k$ und $j_k \rightarrow j_k$. Für kleine j_k lehrt uns das Korrespondenzprinzip nichts. Es ist aber zu erwarten, daß dann die Auswahlregel für j_k noch wenigstens angenähert gilt. Nehmen wir sie gültig an und achten zugleich auf die Auswahlregel für j, so erhalten wir für einen $\delta \rightarrow \pi$-Übergang die folgenden Zweige:

Übergang	$\delta_2 \rightarrow \pi\,\Pi$	$\delta_1 \rightarrow \pi\,\Pi$	$\delta_0 \rightarrow \pi\,\Pi$	$\delta_{-1} \rightarrow \pi\,\Pi$	$\delta_{-2} \rightarrow \pi\,\Pi$
Zweige	R	R, Q	R, Q, P	Q, P	P
Aussehen	$\overline{P}$	$\overline{Q}, \overline{P}$	$\overline{R}, \overline{Q}, \overline{P}$	$\overline{R}, \overline{Q}$	$\overline{R}$

Übergang	$\delta_2 \rightarrow \pi\,\Sigma$	$\delta_1 \rightarrow \pi\,\Sigma$	$\delta_0 \rightarrow \pi\,\Sigma$	$\delta_{-1} \rightarrow \pi\,\Sigma$	$\delta_{-2} \rightarrow \pi\,\Sigma$
Zweige	R	Q	R, P	Q	P
Aussehen	$\overline{P}$	$\overline{P}$	$\overline{R}, \overline{P}$	$\overline{R}$	$\overline{R}$

Dabei bedeutet in der letzten Zeile ein $\overline{P}$-, $\overline{Q}$-, $\overline{R}$-Zweig, daß $j_k - 1 \to j_k$, $j_k \to j_k$ bzw. $j_k + 1 \to j_k$. Die Veränderung von j_k bestimmt nämlich das Aussehen der Zweige, während die Veränderung von j bestimmt, ob wir P-, Q- und R-Zweige haben (vgl. S. 827 von II).

Für die Heliumbanden sind nur die Fälle A und C von Bedeutung. Wir haben gesehen, daß für kleine j die 3δ-Terme im Falle I sind, und wir müssen also für die $2p - 3\delta$-Banden die unter A aufgeführten Intensitätsverhältnisse erwarten, und zwar sollten sie um so besser erfüllt sein, je kleiner die Abweichungen der Energiewerte von Fall I sind.

Bei der Bande $\delta\Delta \to \pi\Pi$, λ 573 mμ, sind die Abweichungen vom Falle I am kleinsten und wir haben in der Tat die unter A, c angegebenen Intensitätsverhältnisse. Interessanter sind die übrigen Banden des Komplexes. Die Banden λ 588 und λ 589 ($2p - 3x$ und $2p - 3y$) bilden zusammen die Banden $\delta\Pi \to \pi\Pi$. Für kleine Werte von j sind genau so, wie wir es nach A, b erwarten müssen, nur die P- und R-Zweige entwickelt. Die Q-Zweige erscheinen erst bei größeren j und sind, wie schon in I. vermutet wurde, den Abweichungen aus dem Zustande I zu verdanken. Demgemäß kommt der Q-Zweig für die $2p - 3y$-Bande schon bei ziemlich niedrigen j-Werten kräftig zum Vorschein, da die $3y$-($3\pi\Pi_a$)-Terme nach § 11 schon bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten starke Abweichungen vom Zustande I zeigen. Die $3x$-($3\pi\Pi_b$)-Terme bleiben viel dichter beim Zustand I und demgemäß kommt der Q-Zweig erst bei höheren j-Werten zum Vorschein und bleibt schwächer. Genau dasselbe gilt für die entsprechenden Banden des Singulettsystems (Parbanden). Bemerkenswert ist, daß auch der Q-Zweig, den wir nach A, b für kleine Werte von j erwarten müssen und dessen Intensität im Verhältnis zum R- und P-Zweig wie $1/j^2$ abnehmen soll, anwesend zu sein scheint. In I. wurden nämlich die Linien $Q(2)$ Int. 4 und $Q(4)$ Int. 1 gefunden, während $Q(6)$ und $Q(8)$ zu schwach sind, um wahrgenommen werden zu können. Ebenso ist in der schwächeren Bande $2P - 3X$ die Linie $Q(2)$ anwesend, während die folgenden nicht beobachtet werden konnten. Es hat also den Anschein, als ob die kurzen Q-Zweige, die die Theorie für einen $\Pi \to \Pi$-Übergang fordert, hier wirklich vorhanden sind.

Die Bande $2p - 3z$ ($\delta\Sigma \to \pi\Pi$) sollte nach A, a einen P-, Q- und R-Zweig haben. In I. wurde nur ein R- und Q-Zweig angegeben*. Curtis

* Da die Zweige in I. nach der Veränderung der effektiven Rotationsquantenzahl benannt wurden, wurden die beiden Zweige dort als Q- und P-Zweig angegeben.

und Harvey* geben auch einige Linien des P-Zweiges und eine Überprüfung ihrer Daten zeigt, daß die von den beiden Forschern als $P(2)$, $P(4)$, $P(6)$ angegebenen Linien ohne Zweifel diese Bedeutung haben, während die beiden folgenden Überlagerungen sind und in II. anders klassifiziert wurden. Für kleine Werte von j ist also in der Tat, wie es die Theorie verlangt, ein P-, Q- und R-Zweig vorhanden. Daß der P-Zweig so schnell ausstirbt, und der Q-Zweig viel schwächer ist als der R-Zweig, muß wieder den Abweichungen vom Zustand I zugeschrieben werden, die gerade für die $3z$-($3\delta\Sigma$)-Terme besonders stark sind. $\delta\Sigma$ geht nämlich über in δ_2 und für einen $\delta_2 \rightarrow \pi\Pi$-Übergang ist nach C nur noch der R-Zweig übriggeblieben.

Wir haben schon in § 13 gesehen, daß für die $5\,{}^1\delta \rightarrow 2\pi\,{}^1\Pi$-Banden gerade die unter C angegebenen Intensitätsverhältnisse beobachtet wurden. Da weitere Zweige durchaus nicht beobachtet werden konnten, hat es den Anschein, als ob die Auswahlregel für j_k auch für kleine Werte von j_k mit großer Schärfe gilt. Doch sind die Daten nicht sicher genug, um zwingende Schlüsse ziehen zu können**.

Der 4δ-Komplex ist ein Übergangsfall zwischen Fall I und II, und darum müssen wir auch Intensitätsverhältnisse erwarten, die zwischen A und C liegen. Das entspricht auch den Beobachtungen. Die Q-Zweige $4\delta\Pi \rightarrow 2\pi\Pi$ sind schon für kleine Werte von j vorhanden. Der P-Zweig von $4\delta\Sigma \rightarrow 2\pi\Pi$ ist ganz verschwunden, und der Q-Zweig bedeutend schwächer als der R-Zweig. Im übrigen sind die Intensitätsschätzungen zu ungenau, um daraus weitere Schlüsse ziehen zu können.

---

* W. E. Curtis und A. Harvey, Proc. Roy. Soc. (A) **121**, 381, 1928. Diese Arbeit enthält auch eine Diskussion einiger Banden. Die von dem Verfasser angegebene Interpretation weicht aber von der hier gegebenen ab.

** Die $5\,{}^3\delta \rightarrow 2\pi\,{}^3\Pi$-Banden, die in III vollständig gegeben sind, bestätigen diese Betrachtungen. Die Kopplungskonstante ist etwas größer, und demgemäß sind die bei den $2P - 5\,{}^1\delta$-Banden fehlenden Zweige dort schwach vertreten. Wie schon bei $2p - 4z$, fehlt auch bei $2p - 5z$ der P-Zweig, für den j_k um drei springen würde, vollständig. Der R-Zweig von $2p - 5d_a$, für den j_k auch drei Einheiten springt, ist jedoch für kleine Werte von j noch vertreten, da die Entkopplung für den $d_a = \delta\Delta_a = \delta_{-2}$-Term weniger vollständig ist. Die Übergänge, für die j_k sich um zwei Einheiten ändert und die beim $2P - 5\,{}^1\delta$ auch alle vollständig fehlen, sind hier jedoch noch alle vorhanden, aber mit bedeutend geringerer Intensität als die Zweige, für die j_k sich um 0 oder ± 1 verändert. Bemerkenswert und vorläufig noch nicht zu erklären ist die völlige Abwesenheit des P-Zweiges von $2p - 5y$. Das muß von feineren Zügen des Moleküls abhängen, die durch die hier gegebenen Betrachtungen nicht berührt werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß bei noch weiterer Entkopplung der P-Zweig wieder zum Vorschein kommen wird.

Bemerkenswert ist allein das schnelle Abbrechen des P-Zweiges von $2p - 4y$, das offenbar mit der Anomalität der $4y$-Terme zusammenhängt. Sowohl bei $2p - 3y$ wie bei $2P - 5Y$ konnte der P-Zweig weiterverfolgt werden.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit entstand durch experimentelle Arbeiten, die während meiner Anwesenheit in Prof. Takamines Laboratorium des Ri-ka-gaku-ken-kiu-shô (The Institute of Physical and Chemical Research) in Tokio begonnen wurden. Ich möchte auch an dieser Stelle dem Direktor des Instituts, Herrn Viscount M. Ookôchi, meinen Dank für die gewährte Gastfreundschaft aussprechen. Herrn Prof. T. Takamine bin ich zu herzlichem Danke verpflichtet für die Bereitwilligkeit, womit er alle Hilfsmittel seines Laboratoriums zu meiner Verfügung stellte, und seinen Assistenten, besonders Herrn Y. Fujioka, für die Hilfe, die ich von ihnen empfing. Besonderer Dank gebührt auch den Herren T. Suga und S. Imanishi für die Sorgfalt, womit sie den experimentellen Teil der Arbeit ausführten. Schließlich möchte ich noch allen denen, die mir den Aufenthalt in Japan so angenehm wie möglich gemacht haben, herzlichst danken, ganz besonders Herrn S. Miyata und seiner Familie.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Über das Magnetisierungsdiagramm von Nickeleinkristallen.

Von **G. J. Sizoo** in Eindhoven (Holland).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1929.)

Es wurde ein einfaches und schnelles Verfahren zur Herstellung von langen drahtförmigen Nickelkristallen ausgearbeitet. Das Magnetisierungsdiagramm einer Anzahl der nach diesem Verfahren hergestellten Kristalle wurde festgelegt. Nach genügend langer Erhitzung zeigen die Kristalle das charakteristische Magnetisierungsdiagramm, das auch für Eisenkristalle schon gefunden wurde, und wobei oberhalb eines bestimmten Punktes die Magnetisierung ohne Hysterese verläuft. Unterhalb dieses Punktes ist die Hysterese aber immer vorhanden und die jungfräuliche Kurve zeigt einen oder mehrere Knicke. Die Remanenz ist eine von der Orientierung des Kristalls abhängige Größe und erreicht wahrscheinlich in der Richtung der tetragonalen Achse ihren höchsten Wert. Für die ideale Anfangssuszeptibilität ergibt sich ein unendlich großer oder jedenfalls ein sehr hoher Wert.

1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* ist über eine Untersuchung an Eiseneinkristallen mit großem Formfaktor berichtet worden, welche zu dem Zweck ausgeführt war, die Realität der von Gerlach gefundenen Knicke in der Magnetisierungskurve nachzuprüfen und die Frage nach dem Vorhandensein von Hysterese und Remanenz bei Einkristallen zu beantworten. Es erschien angebracht, diese Untersuchung auch für Nickelkristalle durchzuführen, weil bisher noch gar keine Messungen an großen Stab- oder drahtförmigen Nickelkristallen vorliegen. Bei den Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Nickelkristallen, welche von Sucksmith, Potter und Broadway** und von Seiji Kaya*** durchgeführt sind, dienten als Versuchsobjekte kreisrunde oder ellipsenförmige Kristallplättchen, welche aus größeren Kristallen ausgeschnitten waren. Es war darum bei ihren Messungen wegen des großen Einflusses des Entmagnetisierungskoeffizienten nicht möglich, die Hystereseerscheinungen mit in Betracht zu ziehen. Über die Resultate meiner Untersuchung an drahtförmigen Nickelkristallen möchte ich in dieser Mitteilung berichten.

2. Herstellung der Kristalle und Untersuchungsmethoden. Für die Herstellung von drahtförmigen Nickelkristallen ist die gewöhnliche Rekristallisationsmethode, welche für Eisen gute Resultate liefert,

---

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **56**, 649, 1929.

** W. Sucksmith, H. H. Potter und L. Broadway, Proc. Roy. Soc. **117**, 471, 1928.

*** Seiji Kaya, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **17**, 1, 1929.

nicht zu gebrauchen, wegen des Auftretens von Zwillingen, welche die Bildung von großen Kristallen stören*. Es war darum notwendig, nach einer anderen Methode zu forschen. Nach einigen Versuchen wurde eine äußerst einfache und schnelle Methode gefunden, welche es ermöglicht, lange drahtförmige Kristalle herzustellen. Das Verfahren, das auch an anderer Stelle schon beschrieben wurde**, besteht darin, daß man das geschmolzene Metall in einem mit einer Pumpe verbundenen Quarzrohr, das mit dem einen Ende in die Schmelze gesteckt wird, ziemlich schnell aufsteigen läßt. Bei angemessener Wahl der Aufsteiggeschwindigkeit und der Temperatur kann man in weitaus den meisten Fällen im Quarzrohr einen Nickeldraht erhalten, der ganz oder zum größten Teil aus einem einzigen Kristall besteht. Die Temperatur der Schmelze soll ungefähr 50° über der Schmelztemperatur liegen. Das Aufsteigen findet in einigen Sekunden statt. Die Geschwindigkeit des Aufsteigens wurde einfach dadurch geregelt, daß der Hahn in der Leitung, welche nach der Pumpe führte, mehr oder weniger geöffnet wurde. Der ganze Nickeldraht war ungefähr 25 bis 30 cm lang und 1 mm dick. Nicht selten wurden Kristalle von 20 cm Länge erhalten. Das Quarzrohr wurde, um eine Deformation der Kristalle zu vermeiden, mit Fluorwasserstoffsäure entfernt, wonach der Draht mit Pikrinsäure geätzt und schließlich die großen Kristalle vorsichtig ausgesägt wurden.

Das beschriebene Verfahren ist nicht nur für die Herstellung von Nickelkristallen, sondern auch von Kristallen aus Nickel-Eisenlegierungen zu gebrauchen, selbst wenn der Nickelgehalt nur sehr gering, etwa 1% ist. Für reines Eisen gelingt es nicht, auf diese Weise Kristalle zu erhalten, was mit dem Vorhandensein des kristallographischen Umwandlungspunktes zusammenhängen dürfte.

Obwohl die Kristalle mechanisch sehr weich und leicht bearbeitbar waren, so ergaben die magnetischen Messungen doch ziemlich hohe Werte für die Koerzitivkraft. Diese „magnetische Härte" wird wohl auf innere Spannungen zurückzuführen sein, welche bei der schnellen Abkühlung in dem Metall auftreten können. Um diese zu entfernen, wurden die Kristalle während etwa 24 Stunden auf 900°C geglüht. Die Koerzitivkräfte wurden dadurch auf 1 bis 2 Gauß verkleinert, und es stellte sich heraus, daß die magnetischen Eigenschaften durch weiter fortgesetztes Glühen sich nicht mehr änderten. Das Glühen geschah im Vakuum, um

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **53**, 450, 1929. Dasselbe Resultat wurde auch von Seiji Kaya (a. a. O.) bei einem Rekristallisationsversuch mit Nickel erhalten.

** G. J. Sizoo und C. Zwikker, ZS. f. Metallkde. **21**, 125, 1929.

auch etwaige absorbierte Gase zu entfernen. Durch Röntgenaufnahmen wurde festgestellt, daß beim Glühen keine Rekristallisation auftrat, denn es war zwischen den Aufnahmen, welche vor und nach dem Glühen gemacht wurden, gar kein Unterschied zu bemerken. Die Orientierung der Kristalle wurde röntgenographisch nach der Debye-Scherrerschen Methode mit rotierendem Kristalldraht bestimmt.

Bei einigen sehr langen Kristallen wurden an verschiedenen Stellen des Drahtes drei Aufnahmen gemacht, welche aber genau miteinander übereinstimmten. Alle Röntgenaufnahmen wurden auch diesmal wieder von Dr. W. G. Burgers ausgeführt und ausgearbeitet.

Die Messung der Hysteresekurven geschah mit dem Magnetometer, wobei die maximale Feldstärke 150 Gauß betrug. Für höhere Feldstärken wurde die ballistische Kommutierungsmethode angewandt. Für die Einzelheiten der magnetischen Meßmethoden darf im übrigen auf die frühere Arbeit (a. a. O.) verwiesen werden.

Für die absolute Auswertung der Kurven wurde nur die einfache Scherung mit Hilfe des Entmagnetisierungskoeffizienten des dem Kristall entsprechenden Ellipsoids angewandt. Bei den Messungen an Eisenkristallen hatte sich ergeben, daß dies Verfahren nur genügend genau ist, wenn der Formfaktor etwa 200 beträgt. Bei Nickel liegen die Verhältnisse aber viel günstiger, weil die Magnetisierungsintensitäten für dieselben Feldstärken mehr als dreimal so gering sind als bei Eisen. Der Einfluß des Entmagnetisierungskoeffizienten ist darum auch bei einem Dimensionsverhältnis von etwa 75 noch sehr gering.

3. Hysterese und Knicke. Von einer Anzahl der Kristalle sind in Tabelle 1 die Abmessungen, die Winkel der Längsachse des Drahtes

Tabelle 1.

α, β = Winkel der Längsachse des Kristalls mit zwei tetragonalen Achsen.
$H_{c.1}$, $I_{r.1}$ = Koerzitivkraft und Remanenz vor dem Glühen.
$H_{c.2}$, $I_{r.2}$ = Koerzitivkraft und Remanenz nach dem Glühen.

Kristall	Länge cm	Durchmesser	α	β	$H_{c.1}$	$I_{r.1}$	$H_{c.2}$	$I_{r.2}$
1	24,0	1,22	0	0	9,5	260	2,80	220
2	18,9	1,22	5	45	9,5	260	2,80	200
3	21,4	1,57	22	10	6,0	230	1,88	130
4	20,5	1,48	19	9	6,0	218	1,95	160
5	18,4	1,37	72	52	6,0	260	—	—
6	16,9	1,44	3	90	7,5	238	—	—
7	11,8	0,982	17	15	8,01	222	2,20	190
8	11,0	0,99	90	13	4,34	195	3,20	200

mit zwei tetragonalen Achsen, die Werte der Koerzitivkraft vor dem Glühen und die Werte der Koerzitivkraft und der Remanenz nach dem Glühen zusammengefaßt. Ohne Ausnahme zeigten alle Kristalle auch nach dem Glühen eine deutliche Hysterese und einen Remanenzwert von derselben Größenordnung, wie bei polykristallinem Material gefunden wird. Um den Einfluß des Ausglühens näher zu verfolgen, wurde Kristall 7 dreimal ausgeglüht, nämlich das erste Mal während 12 Stunden auf 900° C, das zweite Mal während 16 Stunden bei derselben Temperatur, das letzte Mal während 24 Stunden bei 1100° C. Nach jedem Glühen wurde eine Röntgenaufnahme gemacht und die Hysteresekurve magnetometrisch gemessen. Zwischen den Röntgenaufnahmen war kein Unterschied zu bemerken. Die Resultate der magnetischen Messungen sind in Tabelle 2

Tabelle 2. Kristall 7 (geschert).

Nicht geglüht		12 Stunden 900°C		16 Stunden 900°C		24 Stunden 1100°C			
H	*I*	*H*	*I*	*H*	*I*	*H*	*I*	*H*	*I*
1,36	10,8	4,20	113	1,62	57,8	1,537	54	73,77	379
3,18	25,3	8,48	208	3,06	152	2,29	112	83,13	386
4,54	39,7	12,97	253	4,69	209	3,08	152	92,5	394
6,71	79,4	17,59	276	8,28	252	3,82	195	101,7	397
8,62	134	26,89	307	12,78	289	4,72	206	111,2	404
13,15	213	36,26	327	26,70	324	5,58	224	120,6	408
17,65	256	45,63	344	68,80	393	6,47	238	130,1	412
22,29	281	64,29	374	92,35	415	7,34	249	139,4	418
26,93	299	92,41	413	138,82	475	8,26	256	147,0	425
36,26	325	139,39	462	68,77	400	9,15	263	92,6	394
45,63	343	92,41	413	26,66	332	10,06	271	45,6	354
64,31	368	26,88	311	12,76	288	10,98	278	22,2	310
92,46	401	17,54	287	8,15	274	11,01	282	8,20	270
139,45	447	8,28	251	4,50	252	12,81	288	3,58	249
45,58	354	3,74	214	3,70	231	17,46	303	1,38	210
17,44	307	— 0,66	144	0,92	209	26,85	327	— 0,69	151
8,18	274	— 2,20	71.4	— 0,32	173	36,15	339	— 1,44	108
3,55	256	— 3,30	000	— 0,78	169	45,58	354	— 2,20	000
— 0,98	213			— 1,59	141	54,95	361		
— 5,30	126			— 2,20	000	64,29	372		
— 8,01	000								

zusammengefaßt und in Fig. 1 und 2 in Kurvenform dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß das letzte Glühen fast keinen merkbaren Einfluß mehr auf die magnetischen Eigenschaften ausgeübt hat. Es ist also nicht möglich, die Hysterese durch Glühen des Kristalls zu entfernen. Ein Vergleich der Fig. 1 und 2 zeigt deutlich, wie erst durch das Ausglühen die charakteristische Form der Hysteresekurve entsteht, welche

auch bei Eisenkristallen schon gefunden wurde. Von einem bestimmten Wert der Magnetisierungsintensität an verläuft die Magnetisierung vollkommen oder jedenfalls sehr nahezu reversibel. Unter diesem Punkt ist die Hysterese aber vorhanden und werden in der jungfräulichen Kurve

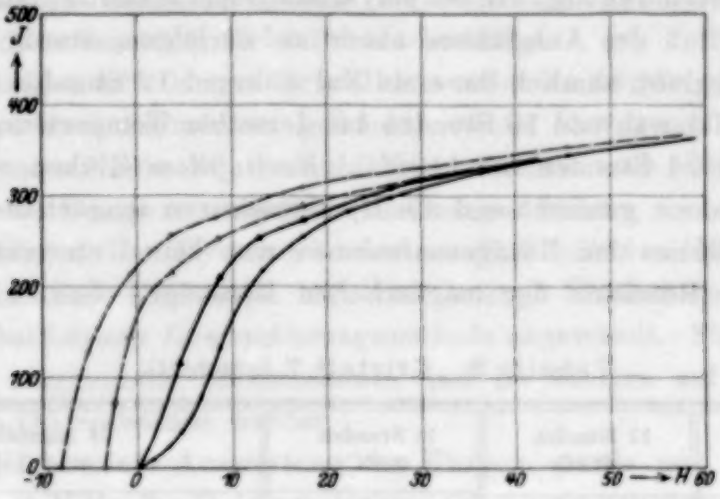


Fig. 1. Kristall 7.

● jungfräuliche Kurve
○ absteigender Hystereseast } nicht ausgeglüht.

▲ jungfräuliche Kurve
△ absteigender Hystereseast } nach dem ersten Glühen (12 Stunden 900° C).

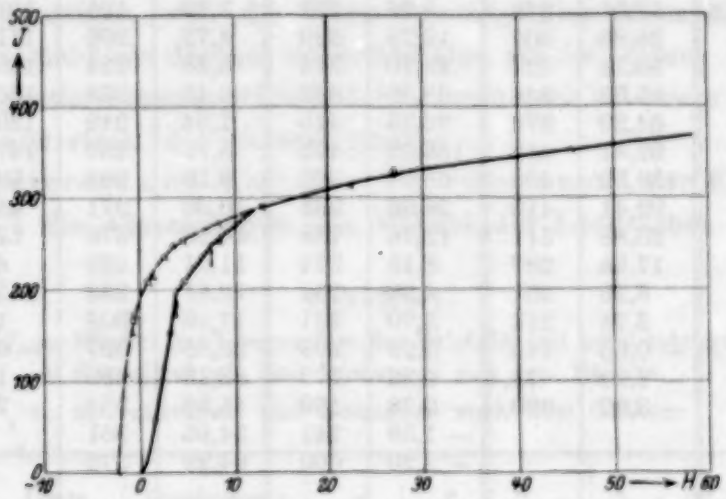


Fig. 2. Kristall 7.

□ jungfräuliche Kurve
□ absteigender Hystereseast } nach dem zweiten Glühen (16 Stunden 900° C).

○ jungfräuliche Kurve
○ absteigender Hystereseast } nach dem dritten Glühen (24 Stunden 1100° C).

ziemlich deutliche plötzliche Richtungsänderungen gefunden. Die Kurventeile zwischen diesen „Knicken" sind nahezu als Gerade zu betrachten. Zur Kontrolle dieser Behauptung sind in Tabelle 3 neben den gemessenen

Tabelle 3. Kristall 7 (ungeschert).

H = scheinbare Feldstärke.
$I_{gem.}$ = gemessene Magnetisierungsintensität.
$I_1 = 14{,}35\ H + 127{,}2.$
$I_2 = 6{,}78\ H + 192{,}1.$

H	$I_{gem.}$	I_1	$I_1 - I_{gem.}$	I_2	$I_2 - I_{gem.}$
1,885	54	—	—	—	—
2,829	112	167,8	+ 55,8	—	—
3,772	152	181,3	+ 29,3	—	—
4,725	195	195,0	0	—	—
5,658	206	208,4	+ 2,4	—	—
6,601	224	221,9	— 2,1	236,8	+ 12,8
7,544	238	235,5	— 2,5	243,2	+ 5,2
8,487	249	249,0	0	249,6	0,6
9,430	256	262,0	+ 6	256,0	0
10,373	263	276,0	+ 13	262,4	— 0,6
11,310	271	—	—	268,8	— 2,2
12,259	278	—	—	275,2	— 2,8
13,20	282	—	—	281,6	— 0,4
14,15	288	—	—	288,0	0
18,85	303	—	—	319,9	+ 16,9
28,30	327	—	—	—	—

Magnetisierungswerten der ungescherten jungfräulichen Kurve auch die Werte angegeben, die nach zwei linearen Formeln berechnet wurden, welchen die geraden Kurventeile entsprechen. Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Werten scheinen die Realität der Knicke zu beweisen. Im allgemeinen waren die Knicke bei den Nickelkristallen nicht so scharf wie bei den Eisenkristallen, was wohl mit kleinen Resten von mechanischen Spannungen, die auch nach dem Glühen noch im Kristall übriggeblieben sind, zusammenhängen wird. Es sind in der Tabelle und in der Figur nur die jungfräuliche Kurve und der absteigende Hystereseast angegeben. Der aufsteigende Hystereseast fällt wieder fast in seiner ganzen Länge mit der jungfräulichen Kurve zusammen.

Der Kristall 1 war mit seiner Längsachse genau in der Richtung der tetragonalen Achse orientiert. Die Messung an diesem Kristall ist in Tabelle 4 zusammengefaßt und in Fig. 3 zeichnerisch dargestellt. Das Magnetisierungsdiagramm zeigt wieder dasselbe charakteristische Bild. Die reversible Magnetisierung fängt bei $I = 320$ an. Es sind zum Vergleich einige Punkte aus der Messung von Seiji Kaya an einem tetragonal orientierten Kristall eingezeichnet. Die Übereinstimmung ist für hohe

Tabelle 4. Kristall 1 (geschert).

H	I	H	I	H	I	H	I
0,826	8,7	20,6	285	276	487	0,71	226
1,64	18	24,2	296	370	490	— 0,10	216
2,24	43	28,8	302	465	493	— 0,80	290
2,81	70	33,3	312	136,6	399	— 1,39	173
3,33	102	37,9	323	51,8	338	— 1,72	162
3,89	130	42,6	326	42,6	326	— 2,00	148
4,54	151	51,9	336	24,1	302	— 2,51	91
5,21	172	61,1	350	15,0	283	— 2,8	00
5,96	187	70,4	356	10,5	270		
6,68	204	75,1	360	6,0	262		
7,47	213	79,9	362	5,02	256		
8,30	221	89,2	372	4,13	252		
9,90	237	107,6	383	3,23	248		
10,81	244	116,8	388	2,36	243		
16,20	267	136,6	399	1,50	237		

Feldstärken ziemlich gut, die von ihm gemessenen Magnetisierungsintensitäten bei kleinen Feldstärken sind aber zu gering, was wohl mit der

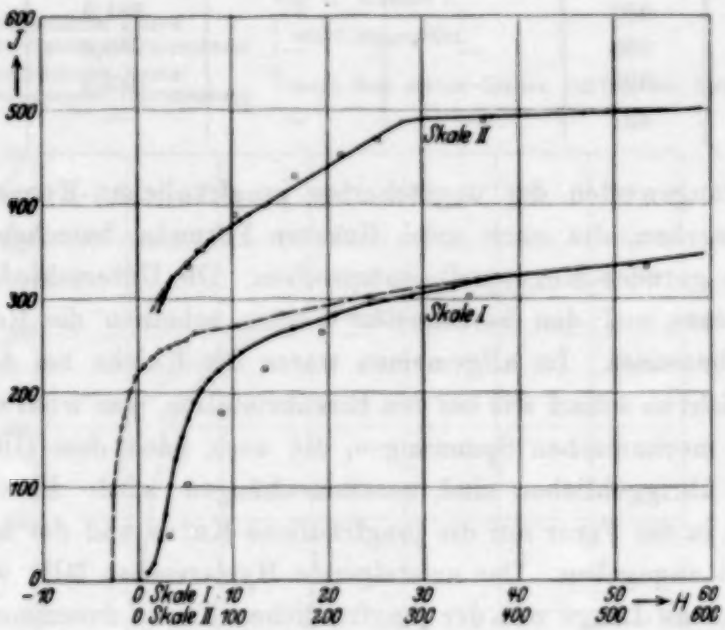


Fig. 3. Tetragonal orientierter Kristall.
● jungfräuliche Kurve
○ absteigender Hysteresast } Kristall 1.
□ Kommutierungskurve nach Seiji Kaya.

Unsicherheit der Scherung bei Proben mit so kleinem Formfaktor zusammenhängen wird. Auch bei Eisenkristallen zeigten die Messungen an kleinen Proben einen zu schwachen Anstieg der Kurve im Gebiete der kleinen Feldstärken.

4. Remanenz. Für die Remanenz ergab sich bei dem tetragonal orientierten Kristall $I = 220$. Alle anderen Kristalle zeigten eine geringere Remanenz. Die Unterschiede sind zu groß, um sie auf zufällige Fehler oder Unsicherheiten in der Scherung zurückführen zu können. Die in der früheren Arbeit vertretene Auffassung, daß die Remanenz als eine von der Kristallrichtung abhängige Größe zu betrachten ist, wird also auch für Nickel bestätigt. Daß sie in der Richtung der tetragonalen Achse den größten Wert erhält, ist nach Tabelle 1 wohl sehr wahrscheinlich. Für Magnetit wurde von Weiss* dasselbe Resultat gefunden. Ein ähnliches

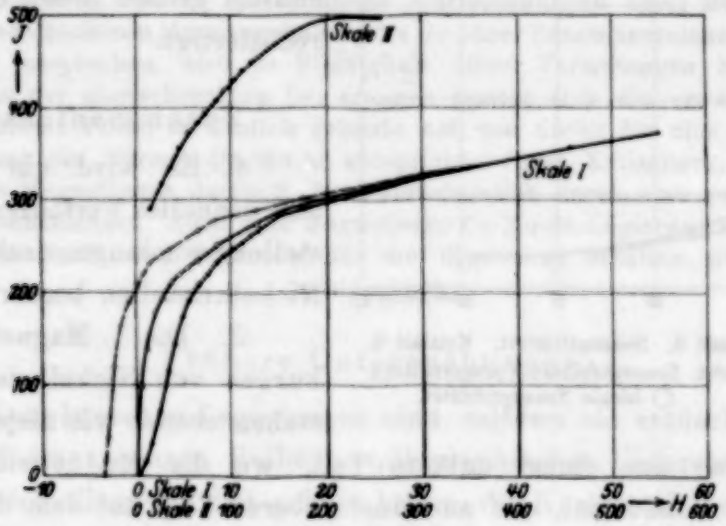


Fig. 4. Kristall 8.
● jungfräuliche Kurve. ○ absteigender Hystereseast. □ ideale Kurve.

Verhalten der Remanenz bei beiden Stoffen ist um so mehr zu erwarten, weil, wie sich aus den Messungen von Weiss und von Seije Kaya** ergibt, auch die Magnetisierungskurven in den Richtungen der drei kristallographischen Hauptachsen für Nickel und Magnetit dieselbe relative Lage im Magnetisierungsdiagramm aufweisen. In beiden Fällen gehört also zu der Richtung, in welcher die Sättigung am schwierigsten erreicht wird, die höchste Remanenz.

5. Die ideale Kurve. Für Kristall 8 wurde außer der gewöhnlichen Hysteresekurve auch die ideale Kurve nach der von Steinhaus und Gumlich*** angegebenen Methode gemessen. Sie fällt bei den kleineren Feldstärken zwischen die jungfräuliche Kurve und den absteigenden Hystereseast. Auf dem reversiblen Teil der Magnetisierungskurve hat das

* P. Weiss, Journ. de phys. (3) **5**, 442, 1896.
** Seiji Kaya, a. a. O.
*** W. Steinhaus und E. Gumlich, Verh. D. Phys. Ges. **17**, 369, 1915.

Idealisierungsverfahren aber keinen Einfluß. Die Messung ist in Fig. 4 dargestellt. Die ideale Kurve schließt sich im Anfang an die Ordinatenachse an, was auf eine unendlich große Anfangssuszeptibilität hinweist. In Fig. 5 sind sowohl die gewöhnlichen als die idealen Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Feldstärke gezeichnet. Auch auf Grund dieser Figur scheint die Auffassung, daß die ideale Anfangssuszeptibilität einen unendlich großen Wert erhält, gerechtfertigt.

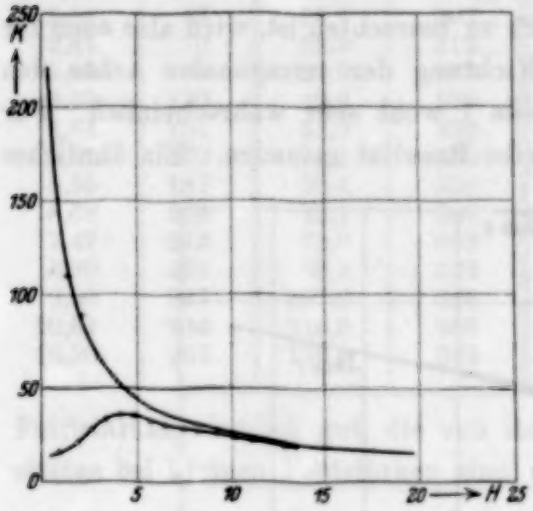


Fig. 5. Kristall 8. Suszeptibilität. Kristall 8. △ gewöhnliche Suszeptibilität (jungfräuliche Kurve). ○ ideale Suszeptibilität.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein einfaches und schnelles Verfahren zur Herstellung von langen drahtförmigen Nickelkristallen beschrieben.

2. Die Magnetisierungskurven von Nickelkristallen bestehen ebenso wie diejenigen von Eisenkristallen aus einem unteren Teil, wo die Magnetisierung mit Hysterese verbunden ist, und aus einem oberen Teil, auf dem die Magnetisierung vollkommen oder jedenfalls sehr nahezu reversibel verläuft.

3. Mit großer Wahrscheinlichkeit wurde im ersten Teil der Magnetisierungskurve das Vorhandensein von Knicken festgestellt. Der letzte Knick bildet den Übergang zu dem reversiblen Teil.

4. Die Remanenz ist eine von der Kristallrichtung abhängige Größe und erreicht ihren höchsten Wert wahrscheinlich in der Richtung der tetragonalen Achse.

5. Es wurde die ideale Magnetisierungskurve eines Kristalls gemessen. Für die ideale Anfangssuszeptibilität ergibt sich ein unendlich großer, oder jedenfalls ein sehr hoher Wert.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Mai 1929.

Über den Bau der Heuslerschen Legierungen.

Von **Elis Persson** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Das Konstitutionsproblem der Heuslerschen Legierungen wird auf röntgenkristallographischem Wege angegriffen. Orientierende Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß eine Phase mit raumzentriert kubischem Grundgitter und einer flächenzentriert kubischen Überstruktur der Träger des Magnetismus ist. Sie scheint jedoch einen Mindestbetrag von Mangan enthalten zu müssen, um magnetisierbar zu werden. Durch systematische Untersuchungen einer Reihe von Legierungen verschiedenen Mangangehaltes, die in ihrer Zusammensetzung der Formel $(Cu, Mn)_3 Al$ entsprechen, wird die Richtigkeit dieser Vermutungen bestätigt. Bei dem Tempern der abgeschreckten Legierungen spaltet sich die erwähnte flächenzentriert kubische Phase in ähnlich gebaute auf, von denen die eine in ihrer Zusammensetzung der Formel $Cu_2 Mn Al$ entspricht. Diese Kristallart, die offenbar den Sitz des Magnetismus darstellt, ist wahrscheinlich durch eine zweifache Überstruktur gekennzeichnet. Auch eine magnetische Cu-Mn-Sn-Legierung wird röntgenographisch untersucht, und es werden für sie Ergebnisse erhalten, die den obigen analog sind.

Frühere Untersuchungen.

Die Heuslerschen Legierungen sind, seitdem sie entdeckt wurden*, Gegenstand einer ganzen Reihe metallographischer Untersuchungen gewesen, die vor allem das Ziel gehabt haben, die Konstitution der wichtigsten derselben, der Kupfer-Mangan-Aluminiumlegierungen, klarzulegen. Diese Arbeiten führten bekanntlich bald zu dem Ergebnis, daß der Magnetismus derselben mit dem Auftreten einer festen Lösung $(Cu, Mn)_3 Al$ verknüpft wäre**. Auf Grund dieses Ergebnisses und der Resultate verschiedener Untersuchungen über die Veränderung der magnetischen Eigenschaften bei thermischer Behandlung, welch letzteren nach A. Kussmann und B. Scharnow*** allerdings ziemlich wenig Beweiskraft zugeschrieben werden kann, sind mehrere Theorien über den Zusammenhang zwischen der Konstitution der Legierungen und ihren magnetischen Eigenschaften aufgestellt worden****.

Seitdem die röntgenkristallographischen Methoden neue Möglichkeiten eröffnet haben, das Konstitutionsproblem dieser eigentümlichen Legierungen in effektiver Weise anzugreifen, ist das Interesse dafür noch mehr ge-

* Fr. Heusler, W. Stark und E. Haupt, Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 219, 1903.
** Fr. Heusler und F. Richarz, ZS. f. anorg. Chem. **61**, 277, 1909.
*** A. Kussmann und B. Scharnow, ZS. f. Phys. **47**, 770, 1928.
**** Vgl. z. B. E. Take, Inaug.-Diss. Marburg, 1904.

steigert. Schon im Jahre 1923 wurde von J. F. T. Young* die erste Röntgenanalyse einiger Cu-Mn-Al-Legierungen ausgeführt. In einer Probe fand er eine Kristallart mit einem flächenzentriert kubischen Gitter, dessen Elementarkubus die Kantenlänge 3,70 Å hatte, die offenbar aus einer festen Lösung von Mangan und Aluminium in Kupfer bestand. In einer anderen Probe fand er außer dieser Phase dazu noch eine zweite mit einer raumzentriert kubischen Struktur, deren Parameter 2,98 Å betrug.

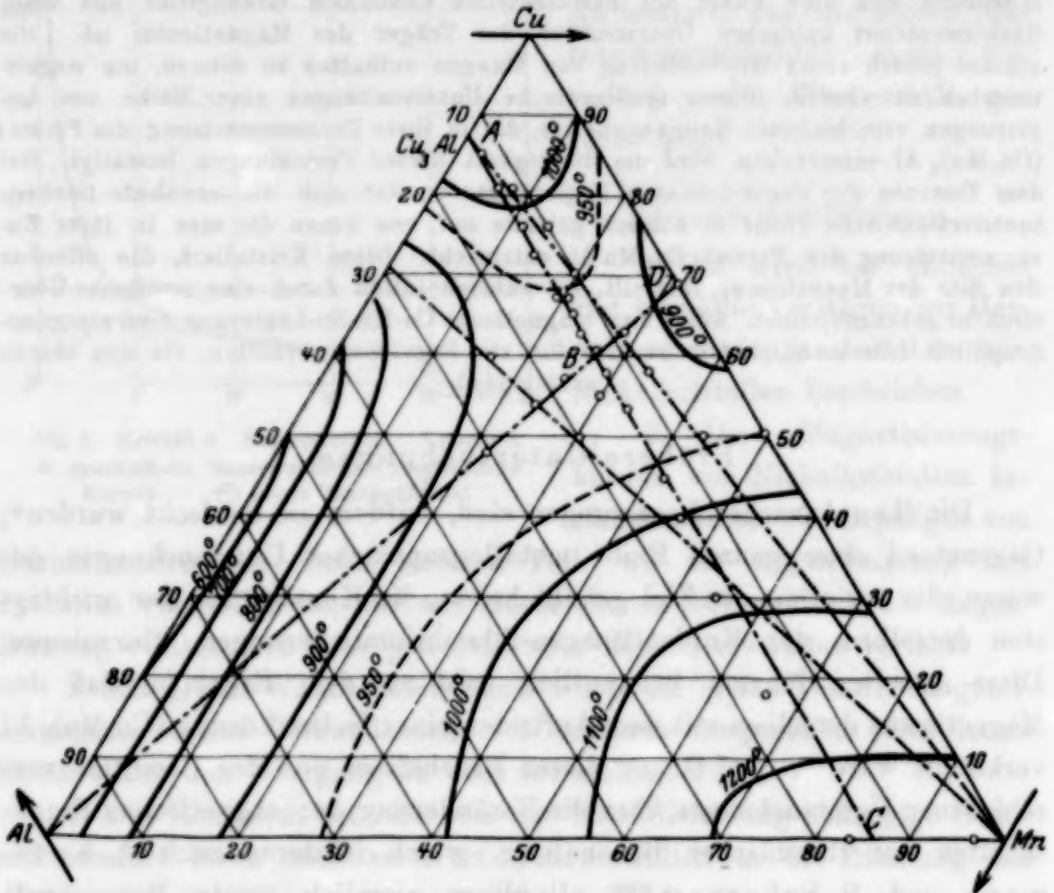


Fig. 1.

Diese letztere Probe erwies sich etwa 50 mal stärker magnetisch als die erste.

Eine etwas eingehendere Röntgenanalyse der Heuslerschen Legierungen wurde vor zwei Jahren von L. Harang** ausgeführt. Er fand, daß Cu-Mn-Al-Legierungen, die weniger als 30 % Mn und 20 % Al enthalten, die also im ternären Diagramm (Fig. 1) nicht weit von der Kupferecke abliegen, einen Bau haben, der auf den der manganfreien Aluminium-

* J. F. T. Young, Phil. Mag. (6) **46**, 291, 1923.
** L. Harang, ZS. f. Krist. **65**, 261, 1927.

bronzen mit etwa 12% Al zurückgeführt werden kann. Es treten also hier dieselben Phasen wie im Cu-Al-System auf, d. h. eine Kristallart (α) mit der flächenzentriert kubischen Struktur des Kupfers, eine andere (β) mit raumzentriert kubischem Gitter und eine dritte (γ), die ein verwickeltes kubisches Gitter mit 52 Atomen im Elementarkubus hat*.

Harang konnte keinen Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften und der Konstitution der Legierungen finden und schloß deswegen, daß der Ferromagnetismus der Heuslerschen Legierungen einem gewissen Gitter, d. h. einer bestimmten Phase, nicht zugeschrieben werden konnte. Er untersuchte auch einige Kupfer-Mangan-Zinnlegierungen und fand in ihnen außer einer Phase (ε) mit der Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung, die nach seiner Meinung nur aus Kupfer und Mangan bestand, auch eine Kristallart mit flächenzentriert kubischem Gitter. Wegen unvollständiger Indizierung der Interferenzen in den Photogrammen schien es ihm unmöglich, irgendwelche Schlüsse über den Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit und Bau dieser Legierungen zu ziehen.

Da die erwähnten Schlußfolgerungen von Harang mit den Ergebnissen der ausführlicheren metallographischen Untersuchungen der Kupfer-Mangan-Aluminiumlegierungen, z. B. derjenigen von W. Krings und W. Ostmann** sowie von O. Heusler***, nicht übereinstimmten, und die Frage noch schwebend erschien, habe ich das System einer erneuerten Röntgenanalyse unterzogen.

Ich fand dabei, was ich vor etwa einem Jahre in einer vorläufigen Notiz mitteilen konnte****, daß die β-Phase durch eine sogenannte Überstruktur ganz derselben Art gekennzeichnet ist, wie sie G. Phragmén† in den Eisen-Siliciumlegierungen (etwa bei Fe_3Si) gefunden hat. Das Grundgitter ist freilich, wie Young angegeben und Harang bestätigt hat, ein raumzentriert kubisches wie das des α-Eisens, die Aluminiumatome besetzen aber darin überwiegend ein flächenzentriert kubisches Gitter mit dem doppelten Parameter des Grundgitters (Fig. 2). Der Elementarkubus enthält 16 Atome, von denen 12 aus Kupfer und Mangan bestehen, während die übrigen Aluminiumatome sind. Die Formel $(Cu\,Mn)_3\,Al$ ist also bestätigt worden.

---

* Vgl. E. R. Jette, G. Phragmén und A. F. Westgren, Journ. Inst. Metals **31**, 201, 1924.

** W. Krings und W. Ostmann, ZS. f. anorg. Chem. **163**, 155, 1927.

*** O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **171**, 126, 1928.

**** E. Persson, Naturw. **16**, 613, 1928.

† G. Phragmén, Tekn. Tidskrift (Stockholm), Kemi och bergvetensk. **46**, 1926.

H. H. Potter* hat neuerdings über eine Untersuchung einiger Einkristallproben mittels der Drehkristallmethode berichtet, deren Zusammensetzungen der Formel Cu_3MnAl nahe entsprochen haben. Er ist zu ähnlichen Schlüssen wie die obigen betreffs der Struktur der β-Phase gekommen, bringt aber keinen Beweis dafür, daß die β-Phase allein der Träger des Magnetismus ist.

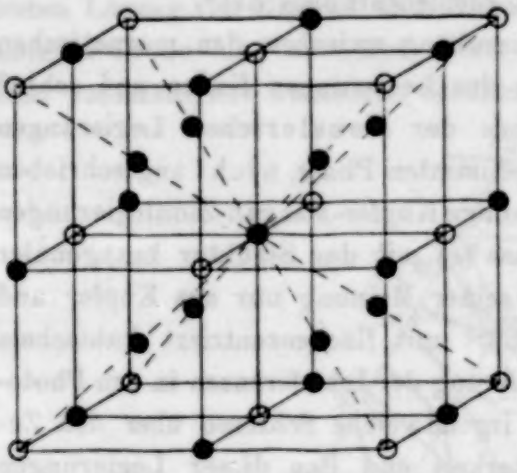


Fig. 2. Cu_3Al und $(Cu, Mn)_3Al$.

Schon bei meinen ersten orientierenden Untersuchungen konnte ich feststellen, daß viele Legierungen, die β-Phase enthielten, magnetisch waren, aber nicht alle, während Legierungen, in denen diese Phase nicht vorkam, sämtlich unmagnetisch waren. Aus einem eingehenderen Studium der Versuchsdaten schien mir hervorzugehen, daß die Mangankonzentration der β-Phase einen Mindestbetrag überschreiten muß, um sie magnetisch zu machen. Wie im folgenden gezeigt werden wird, haben weitere Untersuchungen der Legierungen diese Annahme bestätigt.

Experimentelles.

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen von elektrolytischem Kupfer und Aluminium mit aluminothermischem Mangan hergestellt. Das letztere enthielt 96,3 % Mn, 3,0 % Al, 0,5 % Fe und Spuren von Si. Das Zusammenschmelzen wurde in einem Kohlerohrofen in der folgenden Weise ausgeführt. Der Ofen wurde erst auf etwa 1200° erhitzt. Der Tiegel mit dem Kupfer wurde dann hineingebracht, und nachdem das Kupfer geschmolzen war und die Temperatur des Ofens angenommen hatte, wurde das Aluminium darin aufgelöst. Diese Auflösung ist mit einer starken Wärmeentwicklung verknüpft, so daß die Temperatur der Schmelze dadurch spontan stieg. Das Mangan wurde in diese heiße Legierung eingebracht und schnell aufgelöst. Nachdem die Schmelze mit einem Quarzstab kräftig umgerührt worden war, wurde der Tiegel, um Aluminiumverluste und Aufkohlung möglichst zu verhindern, aus dem Ofen schnell herausgenommen und der Inhalt auf eine Eisen-

* H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. London **41**, 135, 1929.

platte gegossen. Für die Legierungen, die 50% oder mehr Mangan enthielten, konnte eine Kohleaufnahme jedoch nicht vermieden werden; bei der Analyse zeigte es sich, daß sie bis zu 0,5% C enthielten. Daß die Zusammensetzung der Proben bei dem Schmelzen keine größeren Veränderungen erlitten hatte, wurde durch Wiegen derselben nach der Herstellung nachgeprüft. Die wichtigsten derselben wurden auch analysiert.

Wenn im folgenden nichts anderes angegeben wird, wurden die Legierungen vor der Röntgenanalyse, nachdem sie in Pulverform übergeführt waren, in evakuierten Glasröhren eingeschmolzen und dann bei etwa 500° während 20 Minuten rekristallisiert, wonach sie langsam abgekühlt wurden. Ein Gleichgewicht kann sich selbstverständlich unter derartigen Verhältnissen kaum einstellen. Für den Zweck, wozu die in dieser Weise behandelten Proben benutzt wurden, war das auch nicht nötig; mittels ihrer wurden hauptsächlich nur die ersten qualitativen Untersuchungen ausgeführt, die nur eine allgemeine Orientierung über die Art und relative Magnetisierbarkeit der in den Legierungen auftretenden Phasen bezweckten.

Um den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Konstitution der Legierungen röntgenographisch festzustellen, wurden pulverisierte Proben von ihnen auf zwei extrem verschiedene Weisen behandelt. Eine Hälfte der Probe wurde in ein evakuiertes Quarzrohr eingeschlossen und etwa eine halbe Stunde auf eine Temperatur bis 50° unter dem Schmelzpunkt erhitzt, wonach das Pulver durch Eintauchen des Rohres in Wasser abgeschreckt wurde. Die andere Hälfte der Probe wurde in einem evakuierten Glasrohr 15 Tage lang bei einer Temperatur von 210° gehalten und dann schnell abgekühlt.

Ob die auf diese drei verschiedenen Weisen behandelten Pulver ferromagnetisch waren, wurde mittels eines starken Magnets geprüft. Eine abgewogene Menge des Pulvers wurde auch in ein Glasrohr eingeschlossen und in einer bestimmten Lage in bezug auf eine Kompaßnadel aufgestellt, deren Ablenkung ein ungefähres Maß der relativen Permeabilität ergab.

Die Röntgenuntersuchung wurde nur mittels Pulverphotogrammen ausgeführt, die gemäß der Fokusierungsmethode aufgenommen wurden. Es wurde dabei Cr-*K*-Strahlung benutzt ($\lambda_{\alpha_1} = 2{,}285$ Å; $\lambda_{\alpha_2} = 2{,}289$ Å $\lambda_\beta = 2{,}080$ Å).

Orientierende Untersuchungen.

Um das Konstitutionsproblem der Heuslerschen Legierungen in seinem ganzen Umfang zu lösen, müssen natürlich die Phasengleich-

gewichte des ganzen Cu-Mn-Al-Systems festgestellt werden. In erster Linie ist aber selbstverständlich das Gebiet des ternären Systems von Interesse, wo die am stärksten magnetischen Legierungen auftreten. Ich habe daher die Untersuchung mit der Röntgenanalyse dreier Reihen von Legierungen begonnen, die im Diagramm (Fig. 1) Punkten längs der Linien *D*-Al, *A*-Mn und *A*-C entsprechen. Diese Linien schneiden sich in der Nähe von *B* (ungefähr 27% Mn, 13% Al), wo der Magnetismus der Legierungen bekanntlich sein Optimum hat. Außerdem wurde auch eine Anzahl Legierungen untersucht, die im Diagramm außerhalb dieser Linien, aber unweit *B* gelegen sind.

Die Ergebnisse der ersten orientierenden Photogramme sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die in mehrere Unterabteilungen eingeteilt ist. Die drei ersten derselben enthalten die Daten von Legierungen, die etwa auf die Linien *D*-Al, *A*-Mn bzw. *A*-C im Diagramm fallen. Die fünfte enthält Angaben über eine Kupfer-Mangan-Legierung. Die Legierung Nr. 34 a war bei 850° abgeschreckt worden. Die sämtlichen übrigen Daten der Tabelle beziehen sich auf Legierungspulver, die der oben erwähnten etwas summarischen Wärmebehandlung (Rekristallisation bei 500° während 20 Minuten) unterzogen worden waren.

In der Tabelle sind Angaben über die Zusammensetzung mit den Ergebnissen der röntgenographischen Phasenanalyse und der Schätzung der relativen Magnetisierbarkeit der Legierungen zusammengestellt. Die Intensität der verschiedenen Linienreihen ergibt eine ungefähre Vorstellung von der relativen Menge der entsprechenden Phasen. Dieselbe wird mit *J* bezeichnet und folgendermaßen graduiert: s. s. = sehr schwach, s. = schwach, m. = mittelstark und st. = stark. Mit denselben Bezeichnungen wird auch die relative Magnetisierbarkeit angegeben. Für jede der kubischen Phasen α, β und γ wird die Kantenlänge a ihres Elementarkubus mitgeteilt. Außer diesen Kristallarten treten, wenn die Zusammensetzung der Legierungen erheblich von der für die Heuslerschen Legierungen typischen abweicht, auch einige andere auf. Wenn der Mangangehalt hoch wird, erscheint z. B. in den Photogrammen die Linienreihe des β-Mangans, deren Interferenzen wegen aufgelösten Aluminiums (etwa 16%) etwas verschoben sind.

Nähert sich die Aluminiumkonzentration 50 Atomprozent, und ist die Mangankonzentration hinreichend groß, so kommt in den Photogrammen eine andere Linienreihe zum Vorschein, die von derselben Art wie die des Cäsiumchlorids ist (vgl. Fig. 3); sie rührt offenbar von einer Phase (Cu, Mn) Al her, die im folgenden δ genannt wird. Ist endlich die

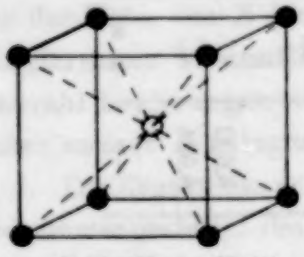
Tabelle 1. Ergebnisse der orientierenden Untersuchung.

Vgl. Fig. 1	Nummer der Legierung	Zusammensetzung in %			Röntgenographisch nachgewiesene Phasen								Relative Magnetisierbarkeit
					α		β		γ		Übrige Phasen		
		Cu	Mn	Al	I	a	I	a	I	a	I	a	
	9	69	31	—	st.	3,705	—	—	—	—	s.	?	—
	16	63	28,5	8,5	s.	3,700	st.	5,916	s.	8,682	—	—	m.
D—Al	8 a	60,5	27,0	12,5	s. s.	?	st.	5,940	?	—	s. s.	?	m.
	5	57	25	18	—	—	—	?	st.	8,802	—	—	?
	7	54	24	22	—	—	s.	5,954	st.	8,706	—	—	s.
	14	48	22	30	—	—	—	—	s.	8,696	st.	2,961 (δ)	—
	24	81	8	11	st.	3,667	st.	5,853	—	—	—	—	—
	21	76	14	10	st.	3,679	st.	5,878	—	—	—	—	?
A—Mn	25	70	20	10	?	—	st.	5,899	—	—	—	—	s.
	26	58	34	8	st.	3,691	—	—	—	—	m.	?*	—
	27	50	43	7	st.	3,697	—	—	—	—	m.	?*	—
A—C	34 a	53	34	13	—	—	st.	5,937	—	—	m.	6,40 (β-Mn)	m.
	22	60	16	24	—	—	m.	5,953	st.	8,692	—	—	s.
	23	50	30	20	—	—	—	—	st.	8,694	—	—	—
	35	50	50	—	st.	3,709	—	—	—	—	s. s.	?	—

* Dieselben Interferenzen in den Photogrammen von 26 und 27.

Aluminiumkonzentration niedrig und der Mangangehalt hoch, so treten einige neue Interferenzen auf, deren Ursprung noch nicht festgestellt worden ist.

In einigen der Photogramme waren die Interferenzen ziemlich unscharf, was offenbar auf eine wegen der unvollständigen Wärmebehandlung mangelhafte Homogenisierung der Proben zurückgeführt werden konnte.



● Cu, Mn ○ Al
(Cu, Mn) Al.
Fig. 3.

Die Schlüsse betreffs der Mengenverhältnisse der verschiedenen Phasen in den Legierungen, die aus der relativen Intensität gezogen werden konnten, müssen deswegen in diesen Fällen als ziemlich unsicher betrachtet werden.

Die abgeschreckten Legierungen ergaben Photogramme mit scharfen Linien. Die Röntgendaten einer Legierung mit 20,6 % Mn und 12,5% Al finden sich in Tabelle 2. Θ bezeichnet den Abbeugungswinkel und Σh^2 ist die Summe der Quadrate der Millerschen Indizes.

Tabelle 2.

Pulverphotogramme der Legierung Nr. 8 (Cu: 66,8%, Mn: 20,6%, Al: 12,5%), bei 900° abgeschreckt.

J beob.	J ber. *	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}$	Phase
s. s.		β	0,0925	3	0,0308	β
s.	4	α	0,112	3	0,0373	β
s. s.		β	0,1235	4	0,0309	β
s.	3	α	0,1495	4	0,0374	β
m.		β	0,248	8	0,0310	β
s.		α	0,2635	3	0,0878	α
s. st.	294	α	0,299	8	0,0374	β
s.		α	0,351	4	0,0878	α
s.	12	α	0,4115	11	0,0374	β
s.	4	α	0,4485	12	0,0374	β
s.		β	0,496	16	0,0310	β
st.	147	α	0,598	16	0,0374	β
s. s.		β	0,618	20	0,0309	β
s.		α	0,702	8	0,0878	α
s.	12	α	0,7075	19	0,0373	β
m.		β	0,7425	24	0,0309	β
s.	12	α	0,746	20	0,0373	β
s. st.	588	α_1	0,8945	24	0,0373	β
st.		α_2	0,898	24	0,0374	β
s.		α_1	0,9645	11	0,0877	α
s. s.		α_2	0,968	11	0,0880	α

* Nur die Intensitäten der K_α-Linien der β-Phase sind berechnet worden.

Aus Tabelle 1 ersieht man, wie die Phasen im System entlang der Linie *D*-Al im Diagramm bei steigender Aluminiumkonzentration einander ablösen. Zuerst tritt die flächenzentriert kubische α-Phase auf, deren Parameter von 3,608 Å für das reine Kupfer wegen ihres Mangan- und Aluminiumgehalts bis auf 3,71 Å gewachsen ist. Dann folgt die β-Phase mit ihrem raumzentriert kubischen Grundgitter, in welchem die Aluminiumatome ein flächenzentriert kubisches Übergitter mit dem doppelten Parameter definieren; die Kantenlänge des Elementarkubus variiert je nach der Zusammensetzung zwischen 5,85 und 5,96 Å. Bei erhöhter Aluminiumkonzentration tritt die γ-Phase auf; die Kantenlänge ihres großen Elementarkubus, der 52 Atome enthält, wächst von 8,68 Å auf 8,80 Å. Wenn schließlich die Aluminiumkonzentration sich 50 Atom-% nähert, bildet sich die δ-Phase, in der die Atome in zwei einander zentrierenden einfachen Gittern geordnet sind, von denen das eine hauptsächlich von Aluminium- und das andere von Kupfer- und Manganatomen besetzt ist. Für die Kantenlänge des Elementarkubus wurde der Wert $2{,}961 \pm 0{,}003$ Å gefunden. Das Photogramm dieser Kristallart ähnelt

Tabelle 3.

Pulverphotogramme der Legierung Nr. 14 (Cu: 48%, Mn: 22%, Al: 30%), bei ungefähr 500° rekristallisiert.

Fe-*K*-Strahlung ($\lambda_{\alpha_1} = 1{,}932$ Å, $\lambda_{\alpha_2} = 1{,}936$ Å, $\lambda_\beta = 1{,}753$ Å).

J beob.	*J* ber.*	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}$	Phase
m.	3	α	0,104	1	0,1040	δ
m.		β	0,174	2	0,0870	δ
s. s.		β	0,1805	18	0,0100	γ
st.	54	α	0,211	2	0,1055	δ
m.		α	0,220	18	0,0123	γ
s. s.		α	0,2965	24	0,0124	γ
s.	4	α	0,318	3	0,1060	δ
s. s.		β	0,352	4	0,0880	δ
m.	27	α	0,425	4	0,1063	δ
s.		α	0,444	36	0,0123	γ
s.		β	0,5245	6	0,0874	δ
s.	12	α	0,531	5	0,1062	δ
s. st.	108	α	0,639	6	0,1065	δ
s.		α	0,667	54	0,0124	γ
s. s.		α	0,8175	66	0,0124	γ
st.	36	α_1	0,8535	8	0,1067	δ
st.		α_2	0,8575	8	0,1072	δ
s. s.	3	α_1	0,9585	9	0,1065	δ
s. s.		α_2	0,9625	9	0,1070	δ

* Nur die Intensitäten der K_α-Linien der δ-Phase sind berechnet worden.

demjenigen der β-Phase sehr; von der Verschiebung der Linien abgesehen, ist der einzige Unterschied zwischen ihnen der, daß im ersteren die den Σh^2-Werten 3, 11 und 19 der Tabelle 2 entsprechenden Interferenzen fehlen. Die Röntgendaten einer Legierung (48 % Cu; 22 % Mn; 30 % Al), worin die δ-Phase dominiert, sind in Tabelle 3 zusammengesetzt.

Aus den in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnissen ersieht man auch, daß die sämtlichen magnetisierbaren Legierungen β-Phase enthalten. Umgekehrt kann aber eine Legierung, wie z. B. Nr. 24 (81 % Cu; 8 % Mn; 11 % Al) viel β-Phase enthalten und dennoch unmagnetisierbar sein. In diesem Falle ist aber der Parameter der β-Phase verhältnismäßig klein, was darauf hindeutet, daß ihr Gehalt an Mangan oder Aluminium niedriger als in den übrigen Fällen sein muß. Sowohl das Mangan- wie das Aluminiumatom ist nämlich größer als das Kupferatom.

Untersuchung einer Reihe Legierungen von der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3Al$.

Aus den orientierenden Untersuchungen schien hervorzugehen, daß die β-Phase der Träger des Magnetismus sei, und weiter, daß diese Kristallart einen Mindestgehalt an Mangan haben muß, um magnetisierbar zu sein. Auf Grund metallographischer Untersuchungen sind W. Krings und W. Ostmann* neuerdings zu ganz demselben Ergebnis gekommen. Sie haben eine Reihe Legierungen der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3Al$ von 850° in Wasser abgeschreckt und fanden, daß sie aus fast homogener β-Phase bestanden. Magnetisierbar wurden diese Legierungen aber erst wenn der Mangangehalt einen gewissen Mindestbetrag überschritt.

Eine Untersuchung der Konstitution der Heuslerschen Legierungen muß sich daher offenbar auf eine Analyse derjenigen Legierungen konzentrieren, die im Diagramm (Fig. 1) längs der Linie *A*-C liegen und die Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3Al$ haben. Die Ergebnisse einer derartigen Röntgenanalyse sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt, von denen die erste die Daten der von einer Temperatur ungefähr 50° unter dem Schmelzpunkt abgeschreckten Legierungen enthält, während in der anderen die Daten der bei 210° 350 Stunden lang getemperten Proben eingetragen sind.

Betrachten wir nun Tabelle 4, so finden wir, daß die abgeschreckten Legierungen, wie erwartet, fast ausschließlich aus β-Phase bestehen. Nur in denjenigen, die sehr wenig oder sehr viel Mangan enthalten, treten

* A. a. O.

nebst der β-Phase nennenswerte Mengen anderer Phasen auf. Wenn der Mangangehalt sehr niedrig ist, zerfällt offenbar die β-Phase, trotz der schnellen Abkühlung, wie im Cu-Al-System in die α- und γ-Kristallarten. Aus den manganreichen Legierungen scheidet sich β-Mn aus, dessen Interferenzen etwa dieselbe Lage wie eine Mn-Al-Legierung mit 16 % Al haben (vgl. Tabelle 4 unten), weshalb es offenbar Aluminium etwa in dieser Konzentration in fester Lösung enthält. In den Photogrammen, wo die Linien der γ-Phase auftreten, waren sie sehr schwach und etwas verwischt, so daß eine Schätzung ihrer Intensität und eine Ausmessung derselben nicht sicher durchgeführt werden konnten. In derartigen Fällen ist ein Fragezeichen in der Tabelle gesetzt worden. Es kamen auch in einigen Photogrammen sehr schwache Linien vor, die keiner der Phasen α, β, γ oder β-Mn zugeschrieben werden konnten. Sie rühren wahrscheinlich von bei dem Abschrecken entstandenem Oxyd her.

Tabelle 4. Legierungen von der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3Al$ in abgeschrecktem Zustande.

Nr. der Legierung	Zusammensetzung in %			Röntgenographisch nachgewiesene Phasen						Relative Magnetisierbarkeit
				α		β		β-Mn		
	Cu	Mn	Al	I	a	I	a	I	a	
52	85	2,5	12,5	st.	3,671	s.	5,845	—	—	—
51	81	6,5	12,5	—	—	st.	5,861	—	—	—
50	75,8	11,6	12,5	—	—	st.	5,882	—	—	?
49	72,5	14,4	13	—	—	st.	5,892	—	—	s. s.
54 *	67	20	13	?	—	st.	5,907	—	—	s.
8	66,8	20,6	12,5	s.	3,858	st.	5,916	—	—	st.
48	65	22	13	s.	3,859	st.	5,919	—	—	st.
53 *	63	24	13	s.	3,860	st.	5,932	—	—	st.
8 a	60,5	27	12,5	s. s.	3,850	st.	5,936	—	—	s. st.
30 a *	58	29	13	s.	3,855	st.	5,943	—	—	m.
46	54,5	32,5	13	s. s.	3,877	st.	5,945	—	—	m.
34 a *	53	34	13	—	—	st.	5,937	m.	6,40	m.
45 *	45	42	13	—	—	st.	5,932	m.	6,40	m.
44	39,8	46,0	14	—	—	st.	5,941	?	—	s.
43	30,0	54,7	15,0	—	—	st.	5,933	s.	6,377	s. s.
42	18,0	67,3	15,8	—	—	m.	5,923	st.	6,368	?
2	—	83,1	16,0	—	—	—	—	st.	6,383	—
β-Mn	—	96,3	3,0	—	—	—	—	st.	6,298	—

* Bei 850° abgeschreckt.

In sämtlichen Legierungen der Tabelle 4, mit Ausnahme der manganärmsten, dominiert aber, wie ersichtlich, die β-Phase. Man sieht auch, wie ihre Gittergröße erst mit steigendem Mangangehalt wächst, bis ein

Maximum erreicht wird, und dann, wie bei noch mehr gesteigerter Mangankonzentration der Gitterparameter wieder zurückgeht, welch letzteres offenbar mit der Ausscheidung der β-Mn-Phase zusammenhängt. Die Variation des Gitterparameters der β-Phase wird in Fig. 4 veranschaulicht. Durch Extrapolation der Kurve dieses Diagramms kann der Parameter der manganfreien β-Cu-Al-Phase ermittelt werden. Er ergibt sich zu $5{,}834 \pm 0{,}003$ Å.

Solange der Mangangehalt der β-Phase niedrig ist, sind die Legierungen unmagnetisierbar. Erst wenn die Mangankonzentration etwa 20 % überschreitet, werden die ferromagnetischen Eigenschaften deutlich

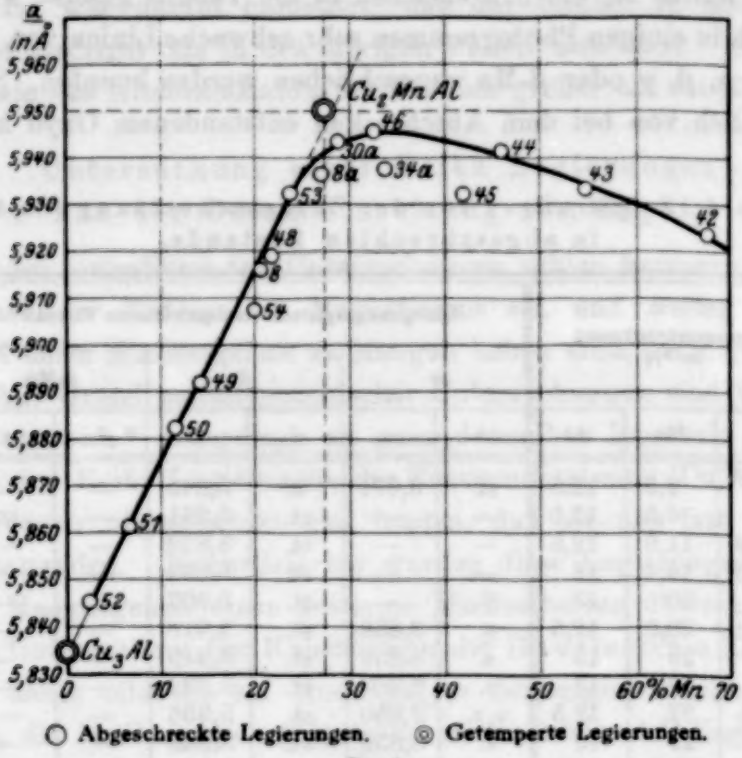


Fig. 4.
Variation des Parameters der β-Phase in Legierungen mit der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3 Al$.

bemerkbar. Ein Optimum der Magnetisierbarkeit liegt offenbar bei etwa 30 % Mn. Bei noch mehr gesteigertem Mangangehalt wird die Magnetisierbarkeit wieder geringer, was offenbar mit der Ausscheidung von β-Mn in den Legierungen zusammenhängt.

Aus der Tabelle 5, wo die Daten der getemperten Proben zusammengestellt sind, ersieht man, daß die β-Phase, wenn der Mangangehalt niedrig ist, bei Tempern in α und γ völlig zerfällt. Wenn die Mangankonzentration aber etwas höher ist, tritt bei Tempern eine sehr eigentümliche Erscheinung auf. Die β-Phase spaltet sich in zwei nahe ver

Tabelle 5. Legierungen von der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3Al$ in getempertem Zustande.

Nr. der Legierung	Zusammensetzung in %			Röntgenographisch nachgewiesene Phasen								Relative Magnetisierbarkeit
				α		γ		β		β-Mn		
	Cu	Mn	Al	l	a	l	a	l	a	l	a	
52	85	2,5	12,5	st.	3,648	st.	8,664	?	—	—	—	?
51	81	6,5	12,5	s.	3,707	m.	8,690	st. s.	5,834* 5,950†	—	—	s.
49	72,5	14,4	13	s. s.	3,706	m.	8,688	s. st.	5,832* 5,950†	—	—	m.
8 a	60,5	27	12,5	—	—	s.	8,694	st.	5,948	—	—	s. st.
46	54,5	32,5	13,0	—	—	?	—	st.	5,950	m.	6,372	st.
43	30,0	54,7	15,0	—	—	?	—	s. s.	5,950	st.	6,370	s.

* Entspricht Cu_3Al. — † Entspricht Cu_2MnAl.

wandte Kristallarten auf, und es bilden sich außerdem ein wenig α- und γ-Phase. Von den beiden Kristallarten vom β-Typus hat die eine den Parameter **5,833** $\pm$ 0,005 **Å**, also genau denselben Wert wie die manganfreie β-Cu-Al-Phase, und die andere den Parameter **5,950** $\pm$ 0,005 Å, d. h. dieselben Gitterdimensionen wie die β-Phase maximaler Mangankonzentration und somit optimaler Magnetisierbarkeit. Durch die Entstehung dieser letzteren Kristallart, die sich in ihrer Struktur ein wenig von der normalen β-Phase unterscheiden dürfte und deswegen im folgenden mit β' bezeichnet wird, sind die Legierungen geringerer Mangankonzentration (51 und 49) auch magnetisierbar geworden.

Es kann somit der Schluß gezogen werden, daß diese β'-Phase den Sitz der ferromagnetischen Eigenschaften der Heuslerschen Legierungen ausmacht.

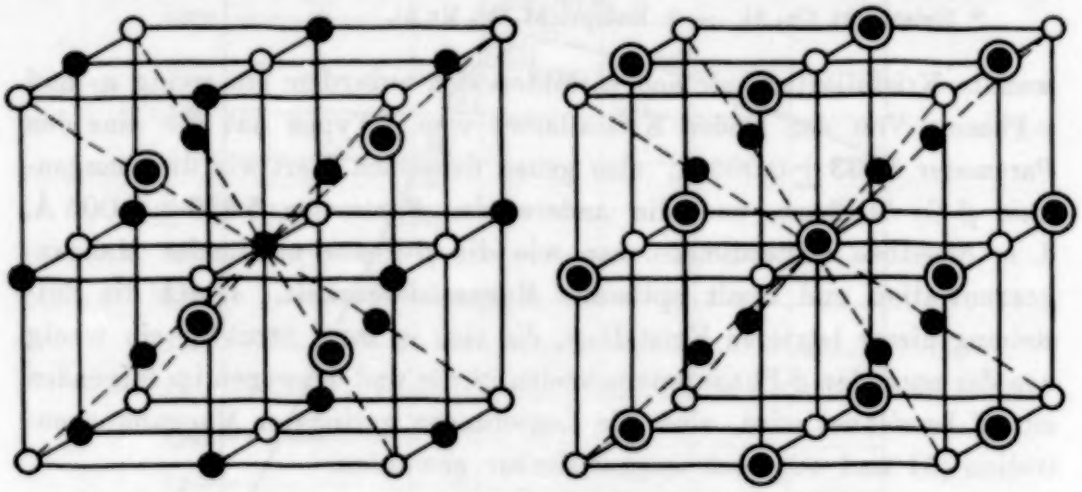
Bei dem Tempern reichert sich offenbar das Mangan in einigen Teilen der β-Phase an, so daß β' entsteht. Die dabei ausgeschiedene manganfreie β-Phase, die also nur aus Kupfer und Aluminium gebildet ist, sollte ja instabil sein und spontan in α und γ zerfallen. Daß sich ein derartiger Zufall nicht ereignet oder wenigstens nur zu einem geringen Teil eintritt, dürfte darauf zurückgeführt werden können, daß die betreffende Reaktionsgeschwindigkeit bei der verhältnismäßig niedrigen Temperungstemperatur noch ziemlich gering ist*. Es träte in diesem Falle also die sehr eigentümliche Erscheinung auf, daß eine Kristallart, die nur bei höherer Temperatur stabil ist und die auch bei Abschrecken nicht auf gewöhnliche

* Die Stabilität der ausgeschiedenen β-Phase bei etwas erhöhter Temperungstemperatur soll bei den fortgesetzten Untersuchungen näher geprüft werden.

Temperatur herabfixiert werden kann, durch eine Reaktion bei einer mäßigen Temperungstemperatur als intermediäres Produkt entsteht.

Die β'-Phase hat innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler in sämtlichen Legierungen denselben Parameter, und zwar stimmt dieser mit dem der am stärksten magnetischen, abgeschreckten β-Phase annähernd überein. Der Mangangehalt dürfte deswegen in diesen letzteren Fällen derselbe sein, d. h. etwa 25 bis 30 % Mn betragen. In der am stärksten magnetisierbaren Kristallart dürften demgemäß die Komponenten in den der Formel Cu_2MnAl entsprechenden Proportionen enthalten sein.

Da diese Kristallart sich von der manganfreien β-Cu-Al-Phase auch bezüglich der Struktur wahrscheinlich unterscheidet, weil diese beiden sich bei dem Tempern durch Zerfall einer festen Lösung gleichzeitig



◉ Mn, ● Cn, ○ Al.

Fig. 5. Mögliche Strukturen der β-Phase Cu_2MnAl.

bilden, liegt es nahe anzunehmen, daß dieser Unterschied in einer zweifachen Überstruktur der β'-Phase im Gegensatz zur einfachen der β-Phase besteht. Es sollten also in jener Kristallart nicht nur die Aluminiumatome in bezug auf die übrigen Atome geordnet sein, sondern auch die Manganatome sollten ein Gitter für sich besetzen. Von den vier flächenzentrierten Gittern, die zusammen die Atomgruppierung der β'-Phase definieren, sollte also eines hauptsächlich von Aluminiumatomen besetzt sein, ein anderes sollte überwiegend Manganatome enthalten, und in den beiden übrigen sollte die Hauptmenge der Kupferatome orientiert sein. Zwei Möglichkeiten sind dabei denkbar. Es sollte also eine Struktur, wie sie durch Fig. 5a oder b veranschaulicht wird, entstehen.

Die Röntgenanalyse hat somit zu demselben Ergebnis geführt, wie die von Potter ausgeführte Untersuchung von Einkristallen einer

Heuslerschen Legierung. Die magnetischen Eigenschaften der letzteren erwiesen sich als von der Orientierung ihrer Achsenrichtungen im magnetischen Felde ganz in derselben Weise wie bei Nickelkristallen abhängig. Potter schloß daraus, daß die Manganatome der Heuslerschen Legierung in einem flächenzentriert kubischen Gitter geordnet sein müssen.

Noch ein dritter Grund für die Annahme, daß die Manganatome in der magnetischen Kristallart ein eigenes Teilgitter besetzen, kann angeführt werden. Wird nämlich eine derartige Überstruktur angenommen, so erklärt sich damit zwanglos die Tatsache, daß die abgeschreckten Legierungen nur von einem gewissen Mangangehalt an ferromagnetisch werden. Für die Ausbildung eines Übergitters ist es nicht nötig, daß die Zusammensetzung der Legierung genau den Atomproportionen der ideal entwickelten Überstruktur entspricht, d. h. daß ein jedes Teilgitter mit Atomen nur einer Art besetzt ist. Die Überstrukturen können, wie Phragmén* z. B. für Fe_3Si gezeigt hat, innerhalb eines ziemlich ausgedehnten Konzentrationsintervalls auftreten. Es ist somit wahrscheinlich, daß schon, ehe die Mangankonzentration der β-Phase 25 Atom-% erreicht, also bei etwa 20 Atom-% oder dgl., die Manganatome sich, allerdings zusammen mit der erforderlichen Anzahl Kupferatome, in einem Gitter für sich einordnen. Dafür ist jedoch selbstverständlich ein Mindestbetrag von Mangan nötig, und diese Minimalkonzentration würde eben die Grenze der Magnetisierbarkeit bestimmen.

Es sollte somit für die Entstehung der ferromagnetischen Eigenschaften dieser Legierungen nicht das raumzentriert kubische Grundgitter der β-Phase, sondern die Gruppierung der Manganatome in einem flächenzentrierten Übergitter entscheidend sein. Eine weitere Stütze für diese Auffassung mag darin erblickt werden, daß die δ-Phase — (Cu, Mn) Al —, die auch ein raumzentriert kubisches Grundgitter hat und ebenso viel Mangan als die β'-Phase enthalten kann, dennoch auch bei den höchsten Mangankonzentrationen unmagnetisierbar ist.

Diese zweifache Überstruktur der β'-Phase sollte sich selbstverständlich durch die relative Intensität ihrer Röntgeninterferenzen bekunden. Leider unterscheidet sich aber das Abbeugungsvermögen der Manganatome so wenig von dem der Kupferatome, daß eine Entscheidung, ob die Manganatome ein Gitter für sich besetzen, auf diesem Wege kaum getroffen werden kann.

---

* G. Phragmén, a. a. O.

Röntgenanalyse einer magnetischen Cu-Mn-Sn-Legierung.

A. Westgren und G. Phragmén* haben neuerdings die Cu-Sn-Legierungen einer Röntgenanalyse unterzogen. Die Struktur sämtlicher Phasen, außer einer, konnte dabei festgestellt werden. Diese Kristallart, β', für welche es nicht gelang, die Atomgruppierung herauszufinden, ist nur bei

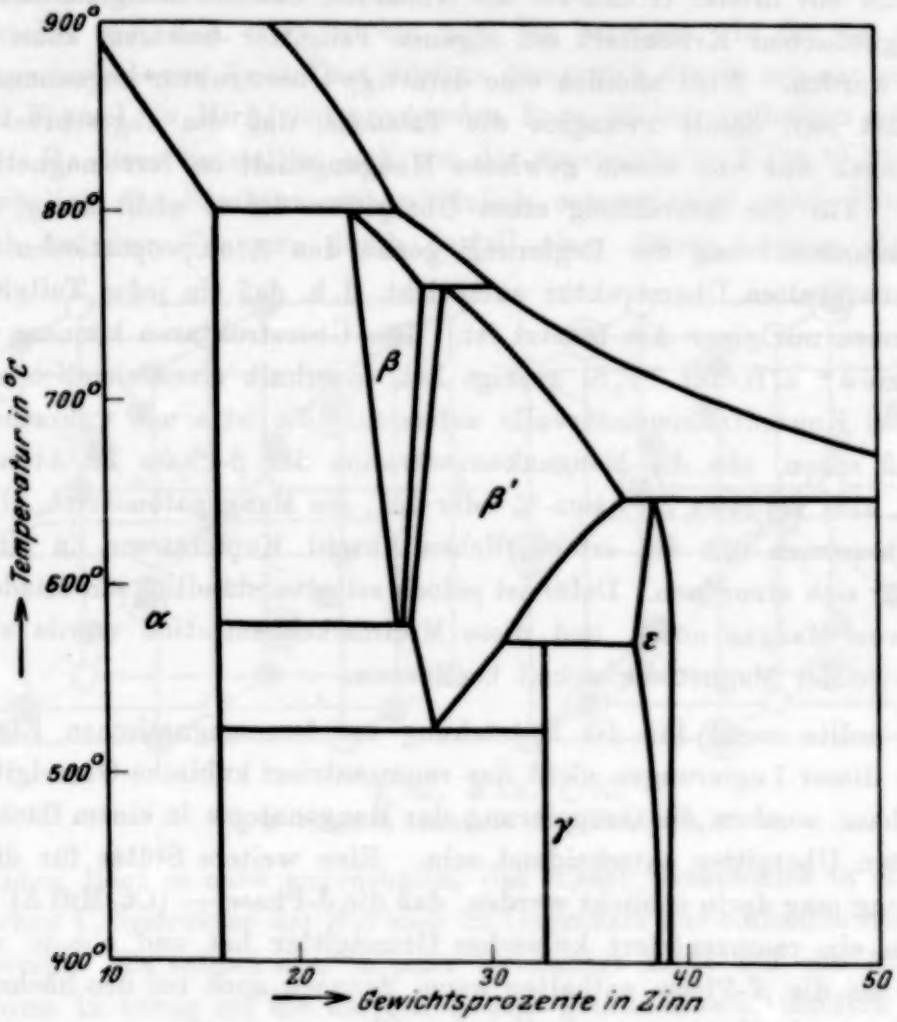


Fig. 6. Gleichgewichtsdiagramm der β- und β'-Phase des Cu-Sn-Systems.

hoher Temperatur stabil und konnte nicht durch Abschrecken auf gewöhnliche Temperatur herab fixiert werden. Ihr Homogenitätsgebiet geht aus Fig. 6 hervor, wo der betreffende Teil des Gleichgewichtsdiagramms für das System Cu–Sn in der von Westgren und Phragmén angenommenen Gestalt desselben wiedergegeben wird. Für die angrenzende Phase, β, ergab sich ein raumzentriert kubisches Gitter, dessen Punkte

* A. Westgren und G. Phragmén, ZS. f. anorg. Chem. **175**, 80, 1928.

von Kupfer- und Zinnatomen willkürlich besetzt waren. Westgren und Phragmén haben mit der Möglichkeit gerechnet, daß β' sich von β nur durch eine Überstruktur unterscheidet.

Wenn die Kupferatome dieser Phase zum Teil durch Manganatome ersetzt werden, entsteht eine magnetische Heuslerbronze. Eine derartige Legierung mit einer der Formel Cu_2MnSn entsprechenden Zusammensetzung wurde in abgeschrecktem Zustand, wo sie stark magnetisierbar war, untersucht. Die Daten der Photogramme sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Auch diese stehen, wie ersichtlich, mit einer flächenzentriert kubischen Struktur ganz derselben Art wie die der magnetischen Cu-Mn-Al-Phase in bestem Einklang. Der Parameter des Gitters beträgt 6,167 $\pm$ 0,003 Å. Es liegt natürlich sehr nahe, anzunehmen, daß diese ternäre Heuslersche Legierung dieselbe Atomgruppierung wie die binäre β'-Cu-Sn-Phase hat, und Westgrens und Phragméns Vermutung betreffs ihrer Struktur hat daher große Wahrscheinlichkeit für sich.

Tabelle 6. Pulverphotogramme von Cu_2MnSn bei 530° abgeschreckt.

J beob.	J ber. *	Strahlung	$\sin^2\frac{\Theta}{2}$	Σh^2	$\frac{\sin^2\frac{\Theta}{2}}{\Sigma h^2}$
st.		—	0,0865	—	—
s.	4	α	0,1035	3	0,0345
s. s.	3	α	0,1380	4	0,0345
s.		β	0,228	8	0,0285
st.	150	α	0,275	8	0,0344
s.		—	0,295	—	—
s. s.		—	0,3005	—	—
s. s.		β	0,316	11	0,0287
s.		—	0,3225	—	—
m.	12	α	0,377	11	0,0343
s.	4	α	0,414	12	0,0343
s.		β	0,452	16	0,0283
m.	75	α	0,5475	16	0,0342
s.	12	α	0,6535	19	0,0344
m.	12	α (β)	0,6845	20 (24)	0,0342
st.	300	α	0,8245	24	0,0343

Wenn die Legierung 350 Stunden bei 210° getempert wurde, verschwand ihre Magnetisierbarkeit vollständig. Aus den Photogrammen dieser getemperten Legierung konnte geschlossen werden, daß die kubische Phase in zwei Kristallarten zerfällt. Die eine hatte die Struktur hexagonaler dichtester Kugelpackung, deren Parameter $a_1 = 2{,}824$ Å; $a_3 = 4{,}502$ Å; $a_3/a_1 = 1{,}594$ waren. Sie unterscheidet sich also sehr

* Nur die Intensitäten der K_α-Linien sind berechnet worden.

wenig von der ε-Phase des Cu-Sn-Systems. Die etwas größeren Gitterdimensionen deuten nur darauf hin, daß die Phase ziemlich viel Mangan enthält. Die andere schien ein flächenzentriert kubisches Gitter mit einem ziemlich großen Parameter (ungefähr 7 Å) zu haben.

Aus dieser orientierenden Untersuchung einer magnetischen Cu-Mn-Sn-Legierung scheint also hervorzugehen, daß auch in den Heuslerbronzen dieser Art der Träger des Magnetismus eine Kristallart ist, die eine der magnetischen Cu-Mn-Al-Phase analoge Struktur hat.

Zusammenfassung.

Aus einer orientierenden Röntgenanalyse ferromagnetischer Cu-Mn-Al-Legierungen konnte geschlossen werden, daß der Träger des Magnetismus eine gewisse Kristallart, β, sei. Dieselbe hat ein raumzentriert kubisches Grundgitter, worin die Aluminiumatome die Punkte derart besetzen, daß eine flächenzentriert kubische Überstruktur entsteht. Die Kristallart ist nur magnetisierbar, wenn die Mangankonzentration einen Mindestbetrag überschreitet.

Eine Reihe Legierungen der Zusammensetzung $(Cu, Mn)_3 Al$ von verschiedenem Mangangehalt wurden teils in abgeschrecktem Zustande, teils nachdem sie 15 Tage bei 210° getempert worden waren, röntgenographisch untersucht. Die abgeschreckten Legierungen erwiesen sich als hauptsächlich aus β-Phase bestehend, deren Parameter mit steigendem Mangangehalt bis zu einem maximalen Wert anstieg. Wenn der Mangangehalt der Legierung noch größer wird, enthält sie auch β-Mn, worin etwa 16 % Al in fester Lösung eingeht. Der höchste Mangangehalt der β-Phase fällt mit einem Optimum der Magnetisierbarkeit zusammen. In den getemperten Legierungen war die β-Phase in zwei Kristallarten ähnlicher Struktur zerfallen; die eine bestand aus manganfreier β-Cu-Al-Phase, die andere aus einer β-Phase mit maximaler Mangankonzentration. Die Zusammensetzung der letzteren (β') entspricht der Formel $Cu_2 Mn Al$. Da sich diese Phase gleichzeitig wie β-Cu–Al bildet, ist es wahrscheinlich, daß ein Unterschied in der Struktur der beiden Kristallarten besteht. Die β'-Phase ist vermutlich durch eine zweifache Überstruktur gekennzeichnet, d. h. eines von ihren vier flächenzentrierten Gittern dürfte hauptsächlich mit Aluminiumatomen, ein anderes überwiegend mit Manganatomen und die beiden übrigen dürften fast ausschließlich mit Kupferatomen besetzt sein. Die Legierungen, die diese β'-Phase enthalten, sind alle ferromagnetisch. Die Röntgenanalyse hat also das von H. H. Potter auf einem anderen Wege gewonnene Resultat wahrscheinlich gemacht,

daß der Ferromagnetismus der Heuslerschen Legierungen mit einer Orientierung der Manganatome in einem flächenzentrierten Übergitter verknüpft sei. Daß die Überstruktur für die magnetischen Eigenschaften ausschlaggebend sei, dürfte auch aus der Tatsache hervorgehen, daß eine bei höherer Aluminiumkonzentration auftretende Phase $(Cu, Mn)Al$, die Cäsiumchloridstruktur hat und wo also das Grundgitter wie das von $(Cu, Mn)_3Al$ raumzentriert kubisch ist, sich als unmagnetisierbar erwiesen hat.

Eine orientierende Röntgenanalyse einer der Formel Cu_2MnSn entsprechenden Heuslerbronze in abgeschrecktem Zustande hat ergeben, daß auch hier eine der Struktur der β-Cu-Mn-Al-Phase analoge Atomgruppierung vorkommt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Es soll dabei das ganze ternäre System Cu–Mn–Al röntgenanalytisch ausgeforscht werden. Die Heuslerschen Cu-Mn-Sn-Legierungen sollen eingehender untersucht und auch andere magnetische Manganlegierungen einer Röntgenanalyse unterzogen werden, um festzustellen, ob ihre ferromagnetischen Eigenschaften in allen Fällen auf das Vorhandensein einer der β'-Cu-Mn-Al-Phase analogen Kristallart zurückgeführt werden können.

Schließlich erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Westgren, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ich verdanke ihm die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung, und bei der Durchführung derselben sind mir seine Anweisungen von größtem Wert gewesen. Ebenso bin ich Herrn cand. phil. G. Phragmén zu größtem Dank für die Bereitwilligkeit verpflichtet, mit der er mir bei dieser Arbeit mit Rat und Tat beigestanden hat.

Stockholm, Institut für die allg. und anorg. Chemie der Universität, Metallographisches Institut, Juni 1929.

Die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im kritischen Zustande.

Von **Nina Litvinoff** und **W. Litvinoff** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juni 1929.)

Es wird die Dielektrizitätskonstante (DK) des flüssigen Äthyläthers bei höheren Temperaturen bis zur kritischen nach einer früher beschriebenen Resonanzmethode gemessen. An Hand der Resultate werden die Theorien von Gans und Debye geprüft. Es wird bestätigt, daß die Theorien in der Nähe des kritischen Zustandes mit dem Versuch nicht übereinstimmen.

Die bekannte Clausius-Mosottische Beziehung $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}=\text{const}$ ($\varepsilon=$ die DK, $D=$ Dichte) ist für eine Menge verschiedener Stoffe ungültig.

Das hat Debye zu der Annahme geführt, daß die Moleküle solcher Substanzen ein permanentes elektrisches Moment haben, das ihrer Struktur eigen ist und in einem äußeren elektrischen Felde an der Polarisation durch eine bestimmte Orientierung teilnimmt. Die molekulare Wärmebewegung stört diese Orientierung und für jede Temperatur entsteht durch Gegenwirkung dieser Faktoren ein gewisses statistisches Gleichgewicht. So stellt Debye* die Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur fest und bestimmt an Hand der klassischen Statistik das Verhältnis des mittleren Moments der Moleküle $\overline{m}$ in der Richtung des äußeren Feldes $\overline{F}$ zu ihrem permanenten Moment μ:

$$\frac{\overline{m}}{\mu}=L(x).$$

Hier ist $L(x)$ die wohlbekannte Langevinsche Funktion

$$L(x)=\operatorname{Cotg}\operatorname{hyp}x-\frac{1}{x}.$$

Mit x bezeichnet Debye den Ausdruck

$$x=\frac{\mu F}{kT},$$

wo k eine universelle Konstante, T die absolute Temperatur ist.

Für kleine Werte von x gibt die Entwicklung der Funktion in erster Näherung $L(x)=\frac{x}{3}$, und das mittlere Moment des Moleküls $\overline{m}$ läßt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$\overline{m}=\frac{\mu^2}{3kT}\cdot\overline{F}.$$

* Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 597.

Diese Formel würde aber nur im Falle der vollständigen Nichtdeformierbarkeit der Moleküle richtig sein. Zieht man noch die Verschiebbarkeit der Ladungen im Molekül in Rechnung, so muß man zur rechten Seite dieser Gleichung noch ein Glied zufügen, nämlich $\gamma' \cdot \overline{F}$, wo γ' eine absolute Konstante bedeutet, z. B. von der Form

$$\gamma' = \sum \frac{l_i^2}{f_i},$$

wo die l_i die Ladungen im Molekül, f_i die Konstante der quasielastischen Bindung dieser Ladungen sind.

Indem Debye die molekulare Polarisation P_0 analog der molekularen Refraktion

$$P = \frac{\overline{n}^2 - 1}{\overline{n}^2 + 2} \cdot \frac{M}{D} \quad (M = \text{Molekulargewicht})$$

als

$$P_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{D}$$

ausdrückt, bekommt er für die molekulare Polarisation den Ausdruck $P_0 = \nu \cdot N \cdot \gamma$, wo N die Loschmidtsche Zahl, γ die Polarisierbarkeit eines Moleküls und ν die Konstante des inneren Feldes sind.

Für ν gibt Debye den Wert $\nu = \frac{4}{3}\pi$. Also ist endgültig:

$$P_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{D} = \frac{4\pi}{3} N\gamma = \frac{4\pi}{3}\left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT}\right).$$

Die Abhängigkeit der molekularen Polarisation von der Temperatur drückt Debye also durch die Formel

$$P_0 = \frac{a}{T} + b$$

aus.

Das Produkt $P_0 T = a + bT$ ist folglich eine lineare Funktion der absoluten Temperatur.

Das Glied b ist konstant und hat den Wert, welchen die molekulare Refraktion annimmt, wenn man den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$ extrapoliert, indem man nur die Beweglichkeit der inneren Ladungen im Molekül berücksichtigt. Aus dem Gliede a kann man das Dipolmoment μ bestimmen. In allen Fällen, wo keine Orientierung der Dipole stattfindet — hochfrequente elektrische oder Lichtschwingungen, oder sehr hohe Temperatur —, wird die Größe der molekularen Polarisation sich dem Wert der molekularen Refraktion nähern.

Gans* hat laut den Gesetzen der statistischen Mechanik eine neue Theorie ausgearbeitet, indem er die gegenseitige Einwirkung der molekularen Felder in Rechnung zog. Gans erhält

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}=b+\frac{a}{T}\cdot\Phi(\tau),$$

eine Formel, die sich von der Debyeschen nur durch den Faktor $\Phi(\tau)$ unterscheidet. Hierin ist $\Phi(\tau)=\tau\cdot\psi(\tau)$, wo τ ein kompliziertes Argument ist, welches von der Temperatur, einer Reihe molekularer Größen und einigen Konstanten abhängt.

Die Funktion $\psi(\tau)$ ist von Gans berechnet worden. Für kleine Werte von τ erhält man

$$\psi(\tau)=1-\frac{\tau\sqrt{\pi}}{2}+\frac{B_2}{2!}(\pi\tau)^4-\frac{2B_3}{3!}(\pi\tau)^6+\cdots,$$

wo B die Bernoullischen Zahlen sind. Für größere τ gibt die Entwicklung der Funktion

$$\psi(\tau)=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{3}{1!}\cdot\frac{B_1}{\tau}-\frac{5}{2!}\cdot\frac{B_2}{\tau^3}+\frac{7}{3!}\frac{B_3}{\tau^5}+\cdots\right).$$

Für sehr große τ kann man sich auf das erste Glied der Reihe beschränken.

Zur Prüfung dieser Theorie hat H. Isnardi** die DK vom Äthyläther in weiten Temperaturgrenzen bestimmt. Isnardi zerlegt $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}$ in zwei Teile $\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{D}$ und $\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{D}$ also

$$\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{D}+\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{D}=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D},$$

wo ε_1 die Komponente der DK, die von der Deformation, und ε_2 eine solche ist, die von der Orientierung herrührt.

Isnardi hält $\frac{\varepsilon_1-1}{\varepsilon_1+2}\cdot\frac{1}{D}=b$ als konstant und bestimmt b aus den optischen Daten. Indem er b von $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}$ abzieht, erhält er

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}-b=\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{1}{D}=\frac{a}{T}\Phi(\tau),$$

* Ann. d. Phys. **50**, 163, 1916; **64**, 481, 1921.
** ZS. f. Phys. **9**, 153, 1922.

also $$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{T}{a} = \Phi(\tau) = \tau \cdot \psi(\tau),$$

wo $$\tau = \frac{T}{c}\sqrt{\frac{1 - gD}{D}}$$

ist.

Für die Übereinstimmung der theoretischen Kurve mit dem Experiment hat man also zwei Konstanten a und c [g ist keine neue Konstante, sondern ist mit a, c und b folgendermaßen verbunden:

$$g = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{cb}{a}\right)^2.$$

Isnardi bestimmte b aus den Versuchen von Brühl und berechnete

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{a} \cdot \frac{1}{D} \quad \text{und} \quad \frac{T}{c}\sqrt{\frac{1 - gD}{D}}$$

für den Äthyläther im Gebiet von — 108 bis + 160°. So bekam er zwei Reihen Zahlen, die miteinander durch den Parameter T koordiniert sind. Trägt man die Werte $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{a} \cdot \frac{1}{D}$ als Funktion von $\frac{T}{c}\sqrt{\frac{1 - gD}{D}}$ in ein Koordinatensystem ein, so entsteht nach Angaben von Isnardi volle Übereinstimmung dieser Kurve mit der theoretischen $\tau \cdot \psi(\tau)$ als Funktion von τ.

Debye selbst hat seine Theorie auch am Äthyläther geprüft. Die Messungen mancher Autoren benutzend, bekommt er eine recht gute Übereinstimmung bis annähernd 130°, bei höheren Temperaturen treten bedeutende Abweichungen ein, weil die Messungen sämtlicher Autoren untereinander stark differieren.

Auf Anregung des Professors A. Dobiasch hielten wir es interessant, die Theorien von Debye und Gans am Äthyläther bei höheren Temperaturen bis zur kritischen zu prüfen. Da aber auf diesem Gebiete nur die älteren Experimente von Tangl* und Eversheim** vorliegen*** und diese beiden Forscher mit gedämpften Schwingungen und in großen Temperaturstufen (7 bis 10°) gearbeitet haben, so haben wir die DK des flüssigen Äthers von 16 bis 200° experimentell ermittelt. Die Messungen sind mit ungedämpften Schwingungen in kleinen Temperaturintervallen

* K. Tangl, Ann. d. Phys. **10**, 748, 1903.
** P. Eversheim, ebenda **13**, 492, 1904.
*** Für höhere Temperaturen benutzt auch Isnardi die Messungen von Tangle.

durchgeführt worden, was selbstverständlich in der Nähe des kritischen Punktes besonders wichtig ist.

Wir benutzten die von uns früher ausgearbeitete Methode*, die in der Literatur die allgemeine Bezeichnung „Methode von Dowling" hat. Die Methode gründet sich auf folgende Erscheinung: Bei der Resonanz eines rückgekoppelten Röhrengenerators mit einem Resonanzkreis wird eine bedeutende Verminderung des Wechselstromes im Schwingungskreis und der konstanten Ströme im Anoden- und im Gitterkreis des Generators beobachtet.

Bei allmählicher Annäherung an die Resonanz durch Veränderung der Wellenlänge des einen Schwingungskreises weisen die Kurven der erwähnten Stromgrößen im Generator in Abhängigkeit von der Wellen-

Fig. 1.

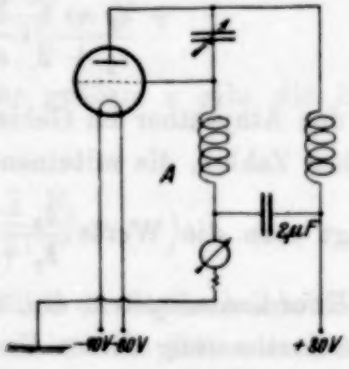


Fig. 2.

länge ein ziemlich scharfes Minimum auf. Die absteigenden Zweige dieser Kurven sind immer flacher als die aufsteigenden, gleichviel ob wir uns der Resonanz von langen oder kurzen Wellen nähern.

Eine besondere Asymmetrie hat die Kurve des Gitterstromes (Fig. 1). Eben darum wurde der Abfall des Gitterstromes als Resonanzindikator von uns gewählt.

Diese Resonanzkurve hängt, wie immer, in höchstem Maße von der Kopplung der Kreise ab. Es ist überhaupt nur möglich bei schwacher Kopplung zu arbeiten, wenn kein merkliches Ziehen entsteht, doch ist es unentbehrlich, eine solche Kopplung zu wählen, daß bei einer genügenden Schärfe auch noch ein hinreichender Abfall der Kurve stattfindet.

Die richtige Kopplung bestimmt man experimentell.

Die Fig. 1 zeigt die Resonanzkurve des Gitterstromes entsprechend der von uns benutzten Kopplung. Diese Kurve war punktweise ermittelt.

* Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 2, 1927.

Fig. 2 zeigt unser Arbeitsschema. Wie man sieht, ist es außerordentlich einfach: ein gewöhnlicher rückgekoppelter Röhrengenerator mit einem kleinen Sparrohr hat im Gitterkreis ein Milliamperemeter (Skalenwert = 10 mA), das als Resonanzindikator dient.

Mit dem Schwingungskreis dieses Generators war der Resonanzkreis magnetisch gekoppelt. Der Resonanzkreis (Fig. 3) bestand aus einer Selbstinduktion, dem zur Messung der DK dienenden Kondensator C_x, aus sieben konstanten Etalonkondensatoren (C_1, C_2 ... C_7) und einem Präzisionswechselkondensator der Firma Leybolds Nachf. (C_L).

Alle diese Kondensatoren — außer den veränderlichen — konnten einzeln ein- und ausgeschaltet werden.

Die Kondensatoren C_1 und C_2 bestanden je aus zwei konzentrischen Messingzylindern mit Fiberisolation. Die Kondensatoren C_3, C_4, C_5, C_6, C_7 bestanden aus je drei auf ihrer ganzen Oberfläche versilberten Quadrat-

Fig. 3.

platten aus Spiegelglas, die voneinander durch kleine Stücke planparallelen Glases isoliert waren. Alle Kondensatoren waren auf einer Marmorplatte montiert. Die äußeren Zylinder der Messingkondensatoren und die beiden äußeren Platten der Glaskondensatoren waren geerdet.

Der Wechselkondensator C_L, von 22 bis 47 cm Kapazität, konnte mit einer Genauigkeit von 0,05 % eingestellt werden. Die Kapazitäten anderer Kondensatoren waren so ausgewählt, daß die Differenz zwischen der Kapazität eines jeden größeren und der Summe der kleineren stets in den Grenzen der Skale des Wechselkondensators blieb. Das ermöglichte sie alle an Hand der Eichkurve des Wechselkondensators zu graduieren. Die Kapazität eines jeden wurde bis auf 0,05 % genau ermittelt.

Die auf diese Weise graduierten Kondensatoren hatten folgende Kapazitäten:

$C_1 = 21{,}10$ cm, $C_2 = 40{,}3$ cm, $C_3 = 54{,}1$ cm, $C_4 = 102{,}7$ cm,
$C_5 = 210{,}5$ cm, $C_6 = 437{,}5$ cm, $C_7 = 843$ cm.

Dies System ließ die Kapazitäten wie auch ihre Änderungen in den Grenzen von 0,1 bis 1700 cm mit der oben erwähnten Präzision messen.

Die Messung wurde folgendermaßen ausgeführt: Der zu prüfende Kondensator wurde, wie Fig. 3 zeigt, in den Resonanzkreis eingeschaltet.

Beim Ausklinken seines Schalters S_x brachte man die beiden Schwingungskreise durch Abänderung der Generatorwechselkapazität zur Resonanz. Als Indikator der Resonanz diente, wie schon oben erwähnt, der Abfall des Gitterstromes, der mit dem Milliamperemeter registriert wurde. Dann schloß man den Schalter S_x und stimmte wieder die Kreise auf Resonanz ab durch Veränderung der Gesamtkapazität der Summe der eingeschalteten Etalonkondensatoren (Schalter S_1, S_2 usw.) und der Kapazität des Wechselkondensators C_L. Selbstverständlich ist die Kapazitätsänderung des Resonanzkreises beim Einschalten des Kondensators C_x seiner Kapazität gleich.

Wie schon oben erwähnt, kann man nur bei einer richtigen Kopplung arbeiten. Bei dem Ein- und Ausschalten der einzelnen Kondensatoren wechselte aber diese einigermaßen infolge der Veränderung der kapazitiven Kopplungen des Systems. Diese Veränderung gelang es beträchtlich abzuschwächen, indem man anstatt gewöhnlicher Schalter Umschalter benutzte und jeden Kondensator beim Ausschalten kurz an Erde schloß. Eine leichte Veränderung der Kopplung aber fand doch statt, daher wurde die Spule der Selbstinduktion des Resonators auf hölzerne Schlitten gestellt, so daß man die Kopplung der Kreise fein regulieren konnte.

Die elementaren Vorbedingungen zum Aufrechterhalten der Konstanz der Wellenlänge des Generators, und zwar: geeignete Erdung, Abkürzung aller Verbindungen, induktionsloser Widerstand im Gitterkreis von der Größe $10^4\,\Omega$, große Kapazität der Heiz- und Anodenbatterie, Einschalten der Röhre mindestens 10 min vor Beginn des Versuchs, möglichst genaues Heizen der Röhre, sicherten die Konstanz der Wellenlänge so gut, daß man zur Unterstützung der Resonanz die Kapazität des Generators, die ungefähr 1500 cm betrug, 1 min lang um nicht mehr als 0,03 cm zu verändern brauchte. Da eine Messung durchschnittlich 10 sec (mit Kontrolle der Wellenlänge und der Kopplung etwa 30 sec) erforderte, so schien es uns überflüssig, eine größere Konstanz anzustreben. Ebenso suchten wir, obgleich es auch möglich war, die Genauigkeit der Messungen nicht zu steigern, weil mögliche Temperaturschwankungen in einzelnen Teilen des Systems unausgeglichen waren.

Alle möglichen Fehler berücksichtigend, glauben wir die Daten der DK mit einer Genauigkeit von 0,3 % angeben zu können. Die Konstanz der Ergebnisse in den Grenzen dieser Präzision wurde durch eine große Menge von Beobachtungen bestätigt.

Die Arbeit wurde mit der Wellenlänge etwa 1500 m durchgeführt.

Der Ätherkondensator bestand aus drei koaxialen Messingzylindern (Fig. 4) von 4,79, 4,23 und 3,53 mm äußerem Durchmesser, 10 cm Höhe und 1,52 mm Wandstärke, die voneinander durch Teile eines Glasringes isoliert waren.

Damit die Menge des Äthers, dem kritischen Volumen entsprechend, den Kondensator im kalten Zustand doch bedecken konnte (Linie AB in Fig. 4), wurde der freie Raum um den Kondensator möglichst verkleinert. Zu diesem Zwecke wurde der innere Zylinder des Kondensators massiv gemacht und der untere Teil des Gefäßes, welches den Kondensator enthielt, mit Blei (C) ausgefüllt. Der Rauminhalt des Kondensators im kalten Zustand war ungefähr 139 cm³.

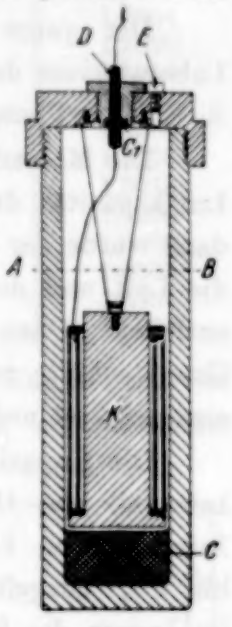


Fig. 4.

Der Kondensator war an den Deckel einer drei Zoll messenden Granatenhülle angehängt; beim Zuschrauben ließ er sich bis auf den Boden hinabsenken. Das innere Volumen der Granatenhülle war 370 cm³. Das Volumen des Äthers, entsprechend dem kritischen Zustand, war bei 16° 134 cm³.

Im Deckel waren zwei Öffnungen angebracht, die eine mit einem Durchmesser von 15 mm im Zentrum; in diese wurde ein Metallpfropfen mit eingeschliffener Glaskapillare eingeschraubt. Die andere, seitlich gelegen, mit einem Durchmesser von 5 mm, war mit einer Stahlschraube E verschlossen.

Durch die Glaskapillare D war ein Platindraht eingeschmolzen, der die elektrische Verbindung des mittleren Zylinders des Kondensators mit dem Schwingungskreis bewirkte. Die kleine Öffnung diente zum Füllen des Kondensators mit Äther.

Ein dichter Verschluß wurde mit Bleiringen an den Berührungsstellen der Metalle verwirklicht, ebenso war der Zwischenraum des Glasschliffes D und der untere Teil des Metallpfropfens mit Blei gefüllt (C); das Blei war sorgfältig abgestemmt.

Trotz aller Bemühungen gelang es uns nicht, das Gefäß vollkommen luftdicht zu schließen, und nach Beendigung des Experiments zeigte sich immer, daß ein kleiner Teil des Äthers verdampft war. Wir berücksichtigten nur solche Experimente, bei welchen das Volumen des zurückgebliebenen Äthers nahe dem kritischen war ($V_{min} = 130$ cm³).

Das ganze Kondensatorgefäß war in ein Drahtnetz eingefügt und mittels eines Drahtseiles in das Erwärmungsbad eingetaucht. Durch

Erden dieses Seiles war natürlich auch das Kondensatorgefäß und damit der innere und der äußere Zylinder des Ätherkondensators geerdet.

Als Wärmebad diente ein 30 Liter fassender, mit Öl gefüllter medizinischer Sterilisierungsapparat, an den eine elektrische Heizvorrichtung angebracht wurde. Das Öl im Bade wurde bei voller Heizung binnen zwei Stunden von 16 bis 210° erwärmt.

Der ganze mechanische Teil der Arbeit war im Physikalischen Laboratorium der Militär-Medizinischen Akademie von dem Präparator A. E. Gunst ausgeführt, dem auch hier ein warmer Dank ausgesprochen sei.

Die Meßserie wurde folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wurde die Luftkapazität des Ätherkondensators in seiner Granatenhülle ermittelt, dann wurde der Äther im Überfluß durch die Öffnung E eingegossen und die Luft und der überflüssige Äther durch Abdampfen auf einer Waage entfernt. Dann wurde die Öffnung E zugeschraubt und die ganze Granatenhülle in das Ölbad eingetaucht. Darauf wurde der Heizstrom eingeschaltet und die Mischvorrichtung in Tätigkeit gesetzt.

Die Kapazität des Ätherkondensators wurde dauernd gemessen. Im Intervall von 12 bis 155° wurden die Messungen nach 10 bis 15°, im Intervall von 155 bis 190° nach 3 bis 4° und dann weiter nach je 1 bis $1^1/_2{}^0$ ausgeführt. Vorläufige Versuche stellten den Temperaturgang im Innern des Kondensators in Abhängigkeit von dem Temperaturgang des Ölbades fest. Eben diese Temperatur wurde zur Grundlage für die Bearbeitung der Temperaturkurve der DK genommen. Ebenfalls wurde vorerst der Temperaturgang der Kapazität des leeren Ätherkondensators ermittelt.

Die durch die Meßserie bestimmten Kapazitäten des Ätherkondensators wurden auf die Werte der Kapazität aller Verbindungen und die der Glaseinlagen, die auch vorläufig bestimmt waren, korrigiert. Diese Korrektur war für den leeren und mit Äther gefüllten Kondensator verschieden. Sie betrug z. B. 19,5 cm im ersten und 21,8 cm im zweiten Falle.

Der zur Messung dienende Äthyläther (von Kahlbaum) wurde erst mit Calciumchlorid, dann noch mit Metallnatrium getrocknet und über Natrium destilliert, wobei die Metalloberfläche gar nicht angegriffen wurde.

Der Kürze halber seien hier die Meßresultate nur im Intervall von 128 bis 200° angeführt. In der folgenden Tabelle stellt die Spalte 1 die absolute Temperatur T dar, die Spalte 2 die entsprechenden Werte der DK, die Spalte 3 die Ätherdichte nach Young*. In den Spalten 4

* Landolt-Börnstein, Tabellen 1923.

1	2	3	4	5	6	7
T	ε	D	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{D}$	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{T}{D}$	$\frac{\varepsilon_2-1}{\varepsilon_2+2}\cdot\frac{T}{D}\cdot\frac{1}{a}$	$\frac{T}{c}\sqrt{\frac{1-gD}{D}}$
401	$2{,}71_6$	0,5618	0,6470	259,4	0,3684	0,9983
416	$2{,}55_7$	0,5326	0,6410	266,7	0,3740	1,0658
431	$2{,}39_2$	0,5000	0,6340	273,3	0,3814	1,1423
441	$2{,}27_0$	0,4720	0,6292	277,5	0,3846	1,2054
447	$2{,}18_1$	0,4518	0,6253	279,5	0,3853	1,2506
453	$2{,}08_1$	0,4268	0,6206	281,1	0,3849	1,3064
457	$2{,}01_0$	0,4076	0,6170	282,0	0,3840	1,3197
461	$1{,}92_4$	0,3822	0,6161	284,0	0,3863	1,4094
463	$1{,}87_8$	0,3663	0,6181	286,2	0,3904	1,4476
465	$1{,}82_0$	0,3440	0,6242	290,3	0,3995	1,5019
466	$1{,}79_8$	0,3300	0,6303	293,7	0,4078	1,5390
467	$1{,}79_6$	0,29	0,7266	338,9	0,5234	1,6499
468	$1{,}77_6$	0,29	0,7028	331,0	0,5055	1,6537
471	$1{,}76_8$	0,29	0,6970	329,7	0,4988	1,6604
473	$1{,}76_0$	0,29	0,6955	330,4	0,4955	1,6674

und 5 sind die auf Grund dieser Angaben berechneten Funktionen von Clausius-Mosotti und Debye eingefügt. Endlich enthalten die

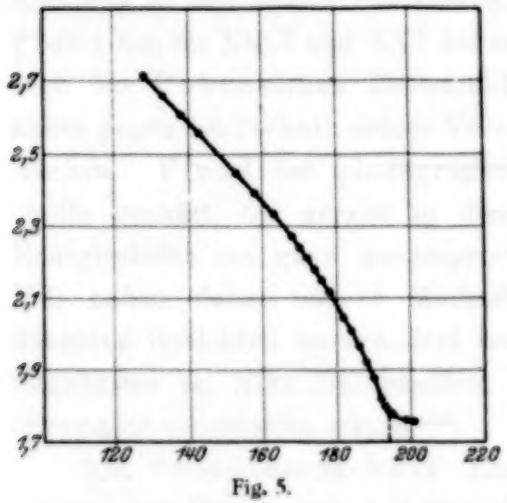


Fig. 5.

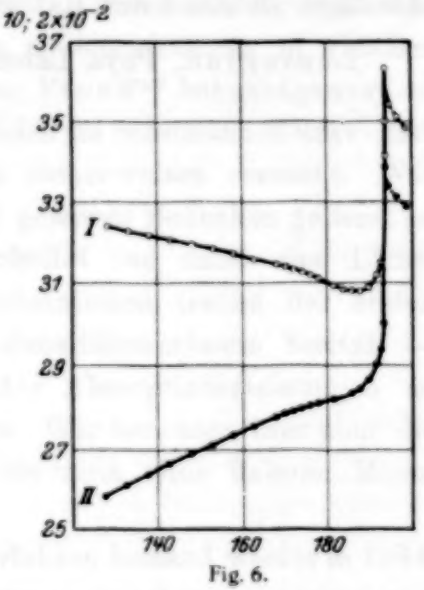


Fig. 6.

Spalten 6 und 7 die ebenso berechneten Gansschen Größen. Für die Konstanten a, c und b haben wir uns der von Isnardi in der oben zitierten Arbeit für den Äthyläther berechneten Werte ($a = 381{,}9$, $c = 515{,}2$, $b = 0{,}6901$) bedient.

Der Temperaturgang der DK ist in der Fig. 5 dargestellt.

In Fig. 6 stellt die Kurve I die Clausius-Mosottische Funktion dar, die Kurve II die Funktion von Debye.

Man sieht, wie es auch bekannt ist, daß die Clausius-Mosottische Gleichung überhaupt mit dem Experiment nicht stimmt. Die Funktion von Debye verläuft bis etwa 170° ziemlich linear, versagt aber bei höheren Temperaturen, besonders in der Nähe des kritischen Punktes, vollständig.

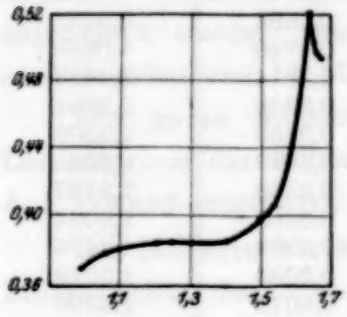


Fig. 7.

Fig. 7 zeigt die Funktion von Gans. Bis ungefähr 180° stimmt sie recht gut mit der theoretischen Kurve überein, bei höheren Temperaturen weicht sie aber schroff nach oben ab.

Wie zu ersehen ist, stimmen die erwähnten Theorien in der Nähe des kritischen Punktes mit den Angaben des Experiments nicht überein.

Das Thema der vorliegenden Arbeit wurde uns vom Professor der Militär-Medizinischen Akademie, Dr. A. A. Dobiasch, vorgeschlagen, unter dessen Leitung sie auch ausgeführt wurde. Hier sei ihm für seinen ständigen Beistand mit Rat und Tat ein herzlicher Dank ausgesprochen.

Leningrad, Phys. Laboratorium d. Militär-Medizinischen Akad.

Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1929.)

Die Arbeit enthält außer den in der Zusammenstellung genannten experimentellen Ergebnissen in § 5 eine Energiebetrachtung, mit deren Hilfe man die Lage der ersten ultravioletten Energiestufen in befriedigender Näherung berechnen kann. Der Berechnung liegt die experimentelle Tatsache zugrunde, daß die Lichtabsorption in der ersten Stufe zum photographischen Elementarprozeß führt. Die Rechnung gibt auch von der starken Verschiebung der Energiestufen in Mischkristallen Rechenschaft.

§ 1. Aufgabe. Die Schärfe der Absorptionsbanden unserer Alkalihalogenidphosphore ließ vor zwei Jahren die Aussicht entstehen, die Dispersionsfrequenzen einfacher Kristalle durch direkte Absorptionsmessungen zu bestimmen. Unsere ersten Versuche in dieser Richtung ergaben in der Tat für etliche Halogenide von Tl und Pb Energiestufen bemerkenswerter Schärfe*. Das günstigste Beispiel war $PbCl_2$, leider ein Kristall von unbekanntem Gitterbau. Von Bemühungen anderer Autoren in gleicher Richtung ist uns seither nur eine Arbeit von Pfund** bekanntgeworden. Pfund hat für NaCl und KCl die ersten Stufen im Schumann-Ultraviolett nach der Rubensschen Reststrahlmethode nachzuweisen versucht. Wir haben gegen die Technik seiner Versuche ein gewisses Bedenken geltend zu machen. Pfund hat photographisch gearbeitet und dabei eine Lichtquelle benutzt, die gerade in dem wahrscheinlichen Gebiet der ersten Energiestufen ein ganz ausgesprochenes Intensitätsmaximum besitzt. — Wir haben daher unsere Methode direkter Absorptionsmessungen an dünnsten Schichten unverändert beibehalten. Wir berichten hier über die Ergebnisse an Alkalihalogeniden, soweit sie noch ohne Vakuum-Monochromator zu erzielen waren***.

§ 2. Versuchstechnik. Das Meßverfahren bestand wieder in lichtelektrischer Photometrie mit doppelt zerlegtem monochromatischen Licht. Wir haben die Zahl der benutzten Funkenlinien durch Einbeziehung von Gold- und von weiteren Cadmiumlinien unterhalb 210 $m\mu$ erheblich vermehrt. In der Versuchstechnik haben wir einen wesentlichen Fortschritt erzielt.

---

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.

** A. H. Pfund, Phys. Rev. **32**, 39, 1928.

*** Vorläufige Mitteilung in den Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., Sitzung von 14. Juni 1929.

Früher hatten wir die Kristallschichten durch Pressen des Schmelzflusses zwischen Quarzglasplatten gewonnen. Diese Methode hatte zwei Nachteile: a) sie ergab starke, seinerzeit photographisch belegte Inhomogenität der Schichtdicke. Dieser Fehler läßt die Schärfe der gemessenen Absorptionsbanden zu gering erscheinen; b) sie versagte bei manchen wichtigen Kristallen. Teils halten die Quarzglasplatten den erforderlichen Druck nicht aus, teils werden sie chemisch angegriffen.

Jetzt stellen wir uns die Schichten der erforderlichen winzigen Dicke durch Verdampfen im Vakuum her. Die Fig. 1 zeigt die benutzte Versuchsanordnung. Ein zylindrisches Glasrohr trägt beiderseits zwei Quarzglasplatten Q und Q_1 von 30 mm Durchmesser. Zwischen ihnen befindet sich ein kleines Heizschiffchen aus Wolframblech mit einem Körnchen der zu verdampfenden Substanz. Vor der Verdampfung wird das eine Quarzfenster sowie die Hälfte des anderen durch magnetisch gehaltene Glimmerplättchen abgedeckt. Die Schichten sind für das Auge vollständig klar und frei von allen Trübungen. Sie sind lediglich bei bestimmtem Lichteinfallswinkel durch ihre höhere Reflexion erkennbar. Nach Fertigstellung der Schicht wird das Gefäß von der Hochvakuumpumpe abgenommen und in den Strahlengang des Doppelmonochromators gebracht. Eine Schlittenführung erlaubt die Schicht gegen die freie Hälfte des Quarzfensters auszutauschen. Wir haben diese Technik ursprünglich für Versuche über lichtelektrische Leitung entwickelt. Die erzielten Schichten übertrafen an Qualität alle Erwartungen.

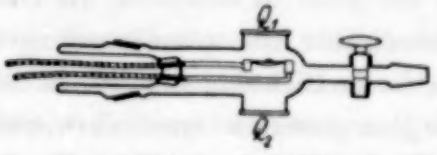


Fig. 1. Vakuumofen zum Aufdampfen einer Kristallschicht auf die Quarzplatte Q_1.

Trotzdem haben wir jedoch die frühere Versuchstechnik des Pressens zwischen Quarzglasplatten nicht ganz verlassen. Wir befinden uns im Bereich sehr geringer Schichtdicken. Daher lassen bereits Oberflächeneinflüsse zwischen gepreßten und verdampften Schichten im optischen Verhalten zwar geringfügige, aber deutliche Abweichungen erkennen (vgl. später Fig. 3).

§ 3. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen sind in Fig. 2 in 10 Schaubildern zusammengestellt. Außerdem gibt Fig. 3 die in § 2 erwähnten Vergleichsmessungen zwischen einer durch Pressen und einer durch Verdampfung hergestellten RbJ-Schicht. Die gefundene Bandenschärfe dieser reinen Alkalihalogenide steht keineswegs hinter derjenigen unserer besten Alkaliphosphore zurück, deren Banden

nur von Fremdionen winziger Konzentrationen herrühren. Demgemäß lassen sich auch die Absorptionsstreifen beispielsweise bei KJ(219 mμ) ohne weiteres visuell im Funkenspektrum vorführen.

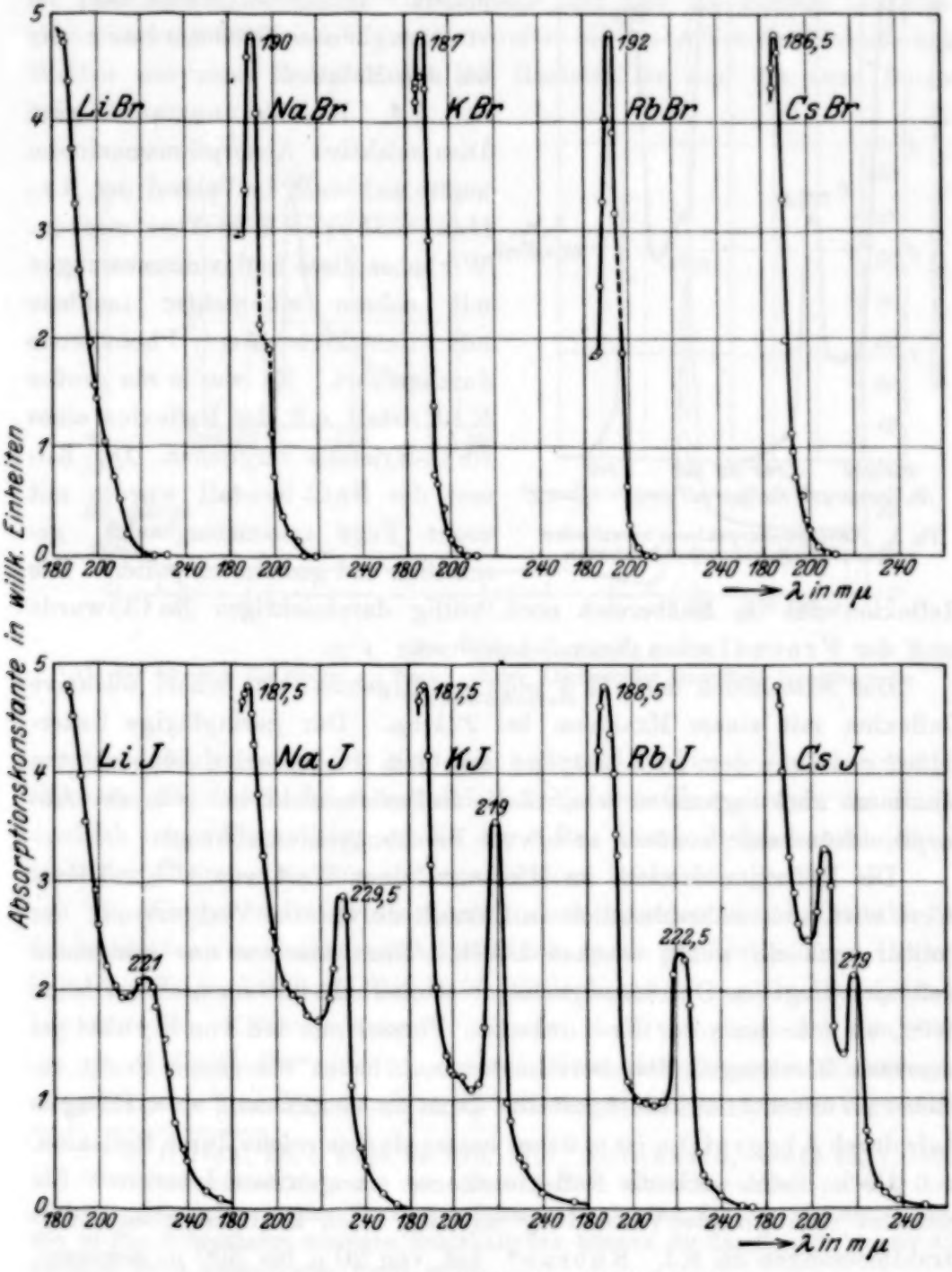


Fig. 2. Absorptionsspektra reiner Alkalihalogenide.

Die Größe der Absorptionskonstante haben wir bisher nicht absolut ermittelt. Die benutzten Schichtdicken werden auf etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm geschätzt. Aus den Messungen folgt dann eine Absorptionskonstante von ungefähr 10^5mm^{-1}. Diese Zahl ist von der gleichen Größenordnung wie bei den Metallen.

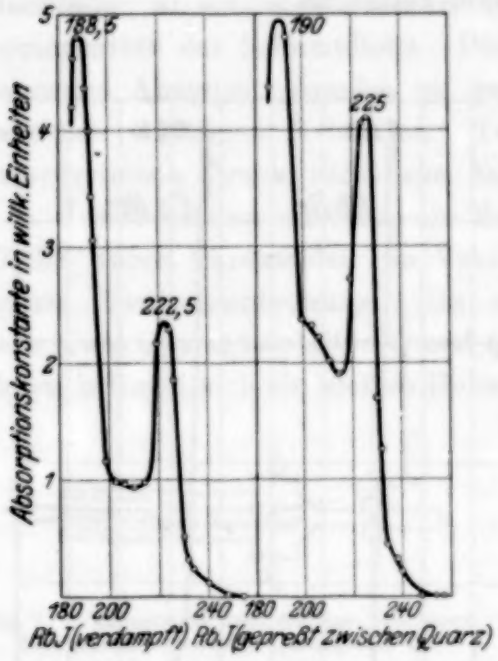


Fig. 3. Absorptionsspektrum verschieden hergestellter Rubidiumjodidschichten.

§ 4. Reflexionsmessungen. Dies selektive Absorptionsmaximum mußte sich auch im Verlauf der Reflexionskurve bemerkbar machen. Wir haben diese Reflexionsmessungen mit nahezu senkrechter Inzidenz mit lichtelektrischer Photometrie durchgeführt. Es wurde ein großer KJ-Kristall mit der Reflexion eines Na Cl-Kristalls verglichen. Der KJ- und der Na Cl-Kristall wurden mit enger Fuge zusammengesetzt, geschliffen und gemeinsam poliert. Die Reflexion des im Meßbereich noch völlig durchsichtigen Na Cl wurde nach der Fresnelschen Formel berechnet.

Das Mittelstück der Fig. 4 zeigt das Ergebnis: eine scharf selektive Reflexion mit einem Maximum bei 221 mμ. Der geringfügige Unterschied zwischen dem in Absorption und dem in Reflexion beobachteten Maximum muß vorhanden sein, da die Reflexion nicht nur von der Absorptionskonstante, sondern auch vom Brechungsindex abhängt.

Die Reflexion erreicht im Maximum einen Wert von 16%. Dieser Wert wird sich wahrscheinlich in Zukunft durch eine Verbesserung der Politur noch ein wenig erhöhen lassen. Denn die von uns gemessene Reflexion liegt im Durchlässigkeitsgebiet oberhalb 250 mμ noch merklich tiefer, als man nach der Fresnelschen Formel aus den von Gyulai gemessenen Brechungsindizes berechnet. Doch haben wir diesen Punkt zunächst als unerheblich zurückgestellt. Denn die Bestimmung einer Energiestufe durch Absorption ist ja sicher besser als eine solche durch Reflexion.

Doch bietet auch die Reflexionskurve ein gewisses Interesse. Sie gestattet eine direkte Verbindung mit den alten Rubensschen Reststrahlmessungen an KJ. Rubens* hat von 20 μ bis 300 μ gemessen.

* H. Rubens, Sitzungsber. der Preuß. Akad. d. Wiss. 1915, S. 4, Tabelle 1.

Von 0,6—0,3 μ haben wir die Reflexion nach den n-Werten von Gyulai berechnet. Von 250—185 mμ erstrecken sich unsere direkten Reflexionsmessungen. Das Gebiet von 0,6—20 μ ist wohl mit völliger Sicherheit als absorptionsfrei zu betrachten.

Das Ionengitter eines KJ-Kristalls hat also im ganzen Spektralgebiet von 0,2—200 μ und von dort weiter bis ins Gebiet der elektrischen Wellen nur zwei Energiestufen, die Reststrahlen und die neue Bande bei 0,219 μ.

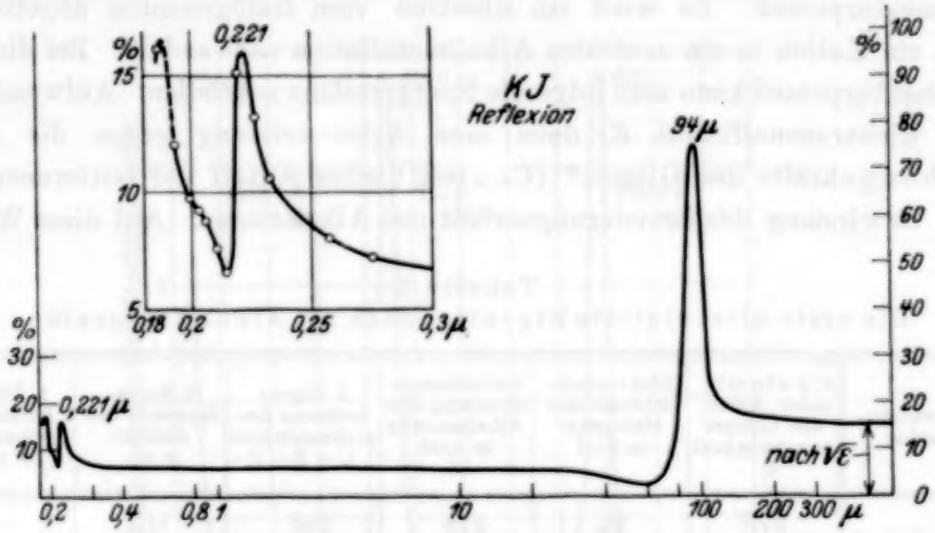


Fig. 4. Reflexionsspektrum des KJ.
(In der Abszisse der Nebenfigur lineare, in der Abszisse der Hauptfigur logarithmische Wellenlängenskale.)

§ 5. Diskussion der Meßergebnisse. In der ersten Horizontalreihe der Fig. 2 fällt besonders auf, daß die erste Energiestufe des NaBr deutlich langwelliger liegt als die des KBr. Dieser Befund steht jedoch in bester Übereinstimmung mit zwei älteren Beobachtungen:

1. Wir haben früher die Absorptionskonstanten dieser Kristalle bei Schichtdicken von einigen zehntel Millimetern bis zur Wellenlänge 199 mμ herab bestimmen können*. Bei dieser Wellenlänge betrug die Absorptionskonstante des KBr nur 4 mm^{-1}, die des NaBr hingegen 9,6 mm^{-1} **.

2. Z. Gyulai*** hat an unseren Kristallen Dispersionsmessungen ausgeführt und in Fig. 4 seiner Arbeit übersichtlich zusammengestellt.

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 429, 1927; A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

** Selbstverständlich kann man diese Zahlen nicht benutzen, um mit ihrer Hilfe die Absolutwerte der Absorptionskonstanten in Fig. 2 zu berechnen. Denn die in Fig. 2 benutzten winzigen Schichtdicken können für das Gebiet kleiner Absorption keine brauchbaren Werte geben.

*** Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **46**, 80, 1927.

Nach dem Anstieg dieser Dispersionskurven muß die erste Energiestufe des Na Br bei längeren Wellen erwartet werden als die des K Br.

Die nähere Diskussion der einzelnen Energiestufen stellen wir bis zum Abschluß der Messungen im Schumanngebiet zurück. Nur möchten wir eine kurze Rechnung anführen, die uns bei weiteren Versuchen nützliche Dienste erwiesen hat.

Die Rechnung geht von einer experimentellen Tatsache aus: die Absorption des Lichtes in der ersten Energiestufe führt zum photographischen Elementarprozeß. Es wird ein Elektron vom Halogenanion abgetrennt und ein Kation in ein neutrales Alkalimetallatom verwandelt. Bei diesem Elementarprozeß kann man folgende Energiebilanz aufstellen. Aufwendung der Elektronenaffinität E, dazu eine Arbeitsleistung gegen die Anziehungskräfte des Gitters* (Coulombscher Anteil der Gitterenergie) und Gewinnung der Ionisierungsarbeit des Alkaliatoms. Auf diese Weise

Tabelle 1.
Die erste ultraviolette Eigenfrequenz der Alkalihalogenide.

Alkalihalogenide	Coulombscher Anteil der Gitterenergie in kcal Q	Elektronenaffinität der Halogene in kcal E	Ionisierungsspannung des Alkalimetalls in kcal J	1. Eigenfrequenz berechnet in kcal $Q+E-J$	1. Eigenfrequenz berechnet in mμ	1. Eigenfrequenz gemessen in mμ
Li F . . .	278	94	124	248	115	—
Na F . . .	250	94	118	226	126	—
K F . . .	216	94	99,5	210,5	135	—
Rb F . . .	—	—	—	—	—	—
Li Cl . . .	224	88	124	188	151	—
Na Cl . .	204	88	118	174	163	—
K Cl . . .	183	88	99,5	171,5	166	—
Rb Cl . .	176	88	96	168	169	—
Cs Cl . . .	161	88	89,5	159,5	178	—
Li Br . . .	210	80	124	166	171	(180)
Na Br .	194	80	118	156	182	190
K Br . . .	175	80	99,5	155,5	183	187,5
Rb Br . .	169	80	96	153	186	192
Cs Br . .	157	80	89,5	147,5	193	186,5
Li J . . .	190	71	124	137	208	221
Na J . . .	178	71	118	131	217	229,5
K J . . .	163	71	99,5	134,5	212	219
Rb J . . .	158	71	96	133	214	222,5
Cs J . . .	148	71	89,5	129,5	220	219

* Diesen Posten der Energiebilanz haben wir aus der Arbeit von Herzberg und Wolf (Ann. d. Phys. 78, 35 und 195, 1925) entnommen. Den übrigen Darlegungen dieser Autoren können wir uns nicht anschließen. Insbesondere scheint uns die Außerachtlassung der Ionisierungsarbeit des Kations unzulässig.

gelangt man zu den in Tabelle 1 zusammengestellten Zahlen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung geht so weit, wie man nach den primitiven Voraussetzungen erwarten kann. Zur Erzielung weiterer Übereinstimmung wird man die Arbeitsleistung gegen die Gitterkräfte nach einem verfeinerten Verfahren zu ermitteln haben. Den entscheidenden Einfluß gerade dieses Postens möchten wir noch durch einige Versuche belegen. Sie betreffen die Energiestufen in Mischkristallen.

Wir haben in Chloriden von Na, K und Rb einen Teil der Chlorionen durch Jodionen ersetzt. Die Konzentration der Jodionen war von der

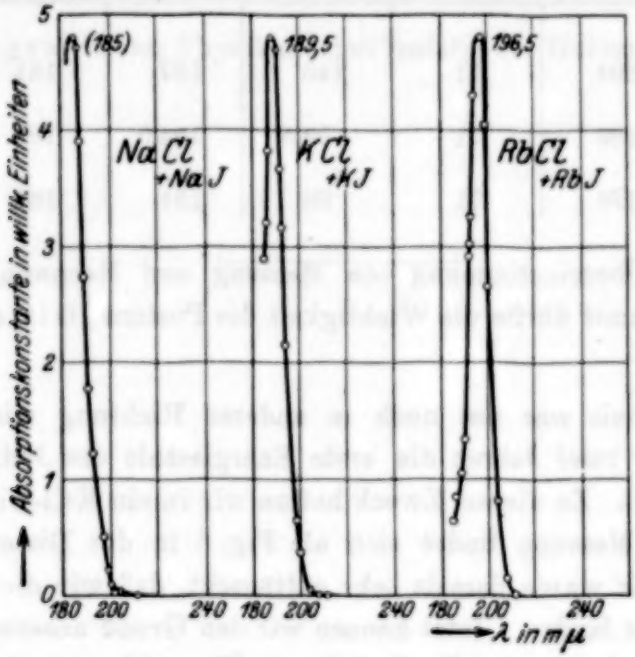


Fig. 5. Absorptionsspektra von Mischkristallen mit etwa 1 % Jodionengehalt.

Größenordnung 1%. Die Kristalle waren zwischen Quarzplatten ohne Pressung hergestellt. Ihre Dicke betrug rund 0,01 mm. An diesen Kristallen haben wir die in Fig. 5 zusammengestellten Messungen erhalten. Die Chlorionen haben in den ausgemessenen Spektralgebieten bei den benutzten Schichtdicken noch keinerlei Absorption. Das geht eindeutig aus den Dispersionsmessungen von Martens und von Gyulai hervor. Die gemessenen Absorptionsbanden müssen daher den Jodionen zugeschrieben werden. Trotzdem findet man die Maxima keineswegs an den Stellen, an denen sie in Fig. 2 in reinen Jodiden gefunden werden. Sie liegen durchweg erheblich kurzwelliger.

Das Gitter enthält, wie erwähnt, rund 99% Chlorionen. Infolgedessen muß die Gitterenergie praktisch dieselbe sein wie bei einem reinen

Chloridkristall. Wir haben infolgedessen in unserer obigen Energiebilanz zwar die Elektronenaffinität des Jodions, aber die Gitterenergie des Chloridgitters eingesetzt. So sind wir zu der Tabelle 2

Tabelle 2. Mischkristalle aus Chloriden mit Jodidzusatz.

Alkalichloride mit Jodidzusatz	Coulombscher Anteil der Gitterenergie der Chloride Q	Elektronenaffinität des Jods E	Ionisierungsspannung des Alkalimetalls in cal J	Eigenfrequenz berechnet in cal $Q+E-J$	Eigenfrequenz berechnet in mμ	Eigenfrequenz gemessen in mμ
Na Cl mit Na-Zusatz	204	71	118	157	181	(185)
K Cl mit K J-Zusatz	183	71	99,5	154,5	184	189,5
Rb Cl mit Rb J-Zusatz	176	71	96	151	188	196,5

gelangt. Die Übereinstimmung von Messung und Rechnung ist recht befriedigend. Damit dürfte die Wichtigkeit des Postens „Gitterenergie" erwiesen sein.

Dies Ergebnis war uns noch in anderer Richtung wichtig. Wir haben schon vor zwei Jahren die erste Energiestufe des Jodions zu bestimmen versucht. Zu diesem Zweck hatten wir in ein KCl-Gitter 1% KJ eingebaut. Die Messung findet sich als Fig. 5 in der Dissertation von Smakula*. Wir waren damals sehr enttäuscht, daß wir die erste Stufe des Jodions nicht fanden. Jetzt kennen wir den Grund unseres damaligen Mißerfolges: Wir haben den Einfluß des in Überzahl vertretenen Anions erheblich unterschätzt.

Außer den schon erwähnten Absorptionsmessungen im Schumanngebiet wird zurzeit im Institut die Dispersion der Alkalihalogenide ausgiebig untersucht. Die Messungen beginnen bei etwa 20 μ und gehen im Ultravioletten durch die ersten Energiestufen hindurch bis ins Schumanngebiet hinein. Für einige der Alkalihalogenide wird auch in dem genannten Gebiet der spektrale Verlauf der Reflexion ausgemessen, um weitere Zusammenstellungen wie in Fig. 4 zu erhalten. Die Mehrzahl der Messungen wird bald veröffentlicht werden. Die Gesamtheit der dann für die einzelnen Alkalihalogenide verfügbaren Zahlen wird hoffentlich für die Kenntnis des Aufbaues dieser einfachen Ionenkristalle nicht

* A. Smakula, l. c.

minder nützlich werden wie die Kenntnis der Bandenspektra für den Molekülbau.

Zusammenfassung. Es werden die ersten ultravioletten Energiestufen aller Alkalijodid- und Alkalibromidkristalle in dem noch in Luft zugänglichen Spektralgebiet durch direkte Absorptionsmessungen bestimmt. Durch eine Reflexionsmessung am KJ wird in Fig. 4 der Anschluß an die Rubensschen Reststrahlmessungen hergestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für wertvolle Unterstützung sehr zu danken.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität, Juli 1929.

Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz*.

Von **K. H. Voigt** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1929.)

Die Arbeit bringt außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen Absorptionskurven für verschiedene Antimonglanz-Einkristallstücke, deren Nebenmaxima auf erhebliche Verunreinigungen durch Fremdbeimengungen deuten.

§ 1. Die Untersuchungen der lichtelektrischen Primärstromerscheinungen als Grundlage lichtelektrischer Leitung überhaupt wurden von Gudden und Pohl** zunächst bewußt auf isolierende Kristalle beschränkt. Dieser Kunstgriff sollte Störungen durch Eigenleitfähigkeit des untersuchten Materials ausschließen.

Die seit langer Zeit technisch verwerteten lichtelektrisch leitenden Stoffe sind Halbleiter, der bekannteste die graue Modifikation von Selen. Nach Gudden und Pohl erfassen die zahlreichen am grauen Selen bisher angestellten Untersuchungen nur Sekundärströme. Um zu zeigen, daß auch beim Selen in letzter Linie die einfachen Primärströme zugrunde liegen, haben Gudden und Pohl die nichtleitende rote Modifikation des Selens untersucht.

Der allgemeinen Auffassung von der Unwirksamkeit dieser Form gegen Licht widersprach ihr hoher Brechungsexponent, der nach den Erfahrungen der beiden Autoren stets mit lichtelektrischer Wirksamkeit verbunden ist. Ihre Resultate bestätigten damals diese Anschauung und ergaben einwandfreie lichtelektrische Ströme.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war ursprünglich, auch bei grauem Selen nach den charakteristischen Primärstromerscheinungen zu suchen. Die Eigenleitfähigkeit sollte durch Abkühlung auf -180^0 stark vermindert und ihr Rest mit Hilfe eines Differentialgalvanometers unschädlich gemacht werden. Doch wurde dieses Ziel aufgegeben, weil die verbleibenden Dunkelströme zu groß waren.

Statt des grauen Selens wurde dann ein anderer technisch benutzter Halbleiter zum Gegenstand der Untersuchung gemacht, nämlich Antimonglanz, Sb_2S_3. Dieser wird nach den Arbeiten von Coblentz*** und

---

* Göttinger Dissertation.

** Zum Beispiel B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **6**, 248, 1921; **17**, 331, 1923; **31**, 651, 1925.

*** W. W. Coblentz, Scient. Pap. of the Bureau of Stand. No. 398, 1920

Elliot* bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch zum Isolator. Infolgedessen konnte man den verbleibenden Dunkelstrom durch einfache Subtraktion eliminieren.

§ 2. Untersuchungsmaterial und Versuchsanordnung. Die zur Verfügung stehenden Kristalle stammten aus einem Vorkommen in Japan. Zur Untersuchung wurden blättchenförmige Spaltstücke mit einer Giletteklinge abgespalten. Die Spaltstücke hatten eine Dicke von etwa 0,25 bis 0,8 mm bei einer Oberfläche von etwa 0,5 bis 1,0 cm^2. Um näheren Aufschluß über die optische Beschaffenheit derselben zu erhalten, wurde die Absorption verschiedener Stücke mit einem Spektralphotometer (Thermoelement) beobachtet (Fig. 1). Die bei den einzelnen Exemplaren wechselnden Nebenmaxima weisen auf erhebliche Verunreinigungen hin. Diese Beobachtung ist mit dem chemischen Befund im Einklang, denn nach F. M. Jaeger** sind in Sb_2S_3 Beimengungen von Ca, Ba, Sr, Fe, SiO_2 wie Spuren von Zn und Co gefunden worden. Es war daher von vornherein aussichtslos, bei Antimonglanz Sättigungsspannung und „Erregung" zu finden.

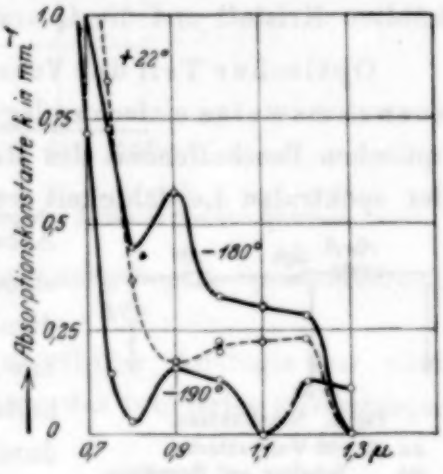


Fig. 1.
Absorptionsspektra von Antimonitkristallen verschiedener Reinheitsgrade.

Für die Messungen wurden Stücke mit möglichst fehlerfreier und blanker Oberfläche ausgesucht. Zur Vermeidung von Oberflächenschichten wurden sie nach Anbringung der Elektroden baldigst ins Vakuum gebracht.

Die Untersuchungen fanden im Querfeld statt, das Licht fiel also senkrecht zu den Feldlinien ein. Die Elektroden bestanden aus aufgedampftem Silber***. Diese Methode hat vor der Kathodenzerstäubung den Vorteil, Beschädigungen des Kristallgitters durch Röntgenstrahlen zu vermeiden. Durch die Anwendung der Kathodenzerstäubung erscheinen die Resultate von Elliot beeinträchtigt.

Der elektrische Teil der Anordnung ist aus Figur 2 ersichtlich.

---

* D. S. Elliot, Phys. Rev. **5**, 53, 1915.

** F. M. Jaeger, ZS. f. Kristallograph. 1907, **44**, 45; **45**, S. 410.

*** Über das Verfahren s. Pohl und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 9, 506.

Zur Abkühlung wurden die Spaltstücke zwischen Stanniolpolstern mittels zweier kleiner Kartenklammern auf eine Platte aus kristallinem Quarz geheftet. Die an die Klammern angelöteten Drahtzuführungen liefen durch Bernsteinklötzchen aus dem Kühlgefäß heraus. Dies war ein gleiches, wie es im Anschluß an W. Flechsig* in der Dissertation von H. Lorenz** beschrieben ist. Nur mußte das Fett des Schliffes durch Picein ersetzt werden, da bei hohem Vakuum Fett auf den abgekühlten Kristall und die Quarzfenster des Gefäßes destilliert.

Optischer Teil der Versuchsanordnung. Zur Belichtung wurde ausnahmsweise einfach zerlegtes Licht verwandt, da wegen der schlechten optischen Beschaffenheit des Materials eine besonders genaue Ermittlung der spektralen Leitfähigkeit wertlos erschien und das Hauptgewicht der Arbeit auf der Herausschälung reiner Primärstromerscheinungen lag. Als Monochromator diente ein Spiegelspektrograph mit Flintglas- bzw. Steinsalzprisma. Die automatische Erhaltung des Minimums der Ablenkung wurde durch die Wadsworthsche Anordnung mit einem Oberflächen-Planspiegel parallel der Prismenbasis besorgt. Der Teilkreis mit Mikroskop- und Trommelablesung gestattete die Ablesung einzelner Sekunden. Bei Engstellung der Präzisionsspalte ließ sich ein Bereich von 2 bis 3 mμ aussondern.

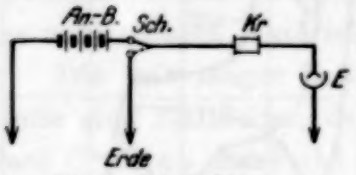


Fig. 2. Schaltskizze.
An.-B. 100 Voltbatterie.
Sch. Schalter auf Bernstein.
Kr Kristall.
E Einfadenelektrometer (Empfindlichkeit 0,5 bis 1 Volt auf 20 Skalenteile).

Für einen Vorversuch kam ein anderer Spektralapparat, nämlich ein Plangitter mit Thermosäule zur Verwendung, eine Anordnung, die schnelles und bequemes qualitatives Arbeiten gestattete. Störendes kurzwelliges Licht aus dem Beugungsspektrum II. Ordnung im Ultrarot der I. Ordnung hielt ein Selenfilter fern, das durch Aufdampfen einer dicken Selenschicht im Vakuum auf eine Quarzplatte hergestellt war. Störendes Gitternebenlicht im kurzwelligen Gebiet beseitigte ein Flüssigkeitsfilter aus Kupfersulfat und Ammoniak. Gudden und Pohl*** haben ja am Beispiel des Zinnobers gezeigt, daß im kurzwelligen Abfall der Leitfähigkeitsverteilung Sekundärströme bevorzugt auftreten können. Daher ist es zum Nachweis von Primärströmen unerläßlich, Nebenlicht aus diesem Spektralbereich fernzuhalten.

---

* W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.
** H. Lorenz, ebenda **46**, 559, 1928.
*** B. Gudden und R. Pohl, ebenda **18**, 199, 1923.

Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe von Weule; sie gab unmittelbar nach jeder Selbstregulierung gut reproduzierbare Meßwerte. Nach den in Fig. 3 dargestellten Vorversuchen kam für Pri-

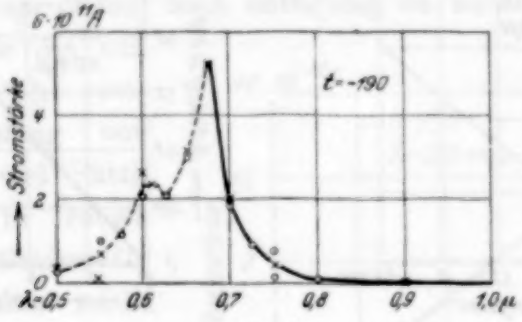


Fig. 3.
Erste Orientierung über die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Stromes.

märstromuntersuchungen nur der in der Figur ausgezogene Spektralbereich in Frage.

Nach diesem Vorversuch konnte in völliger Analogie zur oben zitierten Arbeit von Gudden und Pohl über das rote Selen vorgegangen werden.

§ 3. Der zeitliche Einsatzwert des lichtelektrischen Primärstromes. Das erste Kennzeichen des Primärstromes ist sein endlicher Einsatzwert. Meßtechnisch äußert er sich in linearem Anstieg der Elektrometeraufladung nach Beginn der Belichtung. Die Fig. 4 gibt das Beispiel für verschieden stark absorbierte Wellenlängen. Man sieht in allen drei Fällen, daß die Kurven keinesfalls tangential zur Abszissenachse einmünden, sondern sicher mit endlicher Neigung beginnen. Der weitere Verlauf der Kurven findet in § 7 seine Erklärung.

§ 4. Die Proportionalität des Primärstromes zur Lichtintensität. Als ein zweites Charakteristikum des Primärstromes gilt seine Proportionalität zur Lichtintensität. Die Intensität wurde mit geeichten Siebblenden variiert und die Einsatzwerte der zugehörigen Aufladekurven wurden als Meßwerte eingesetzt (siehe Fig. 5).

§ 5. Der lichtelektrische Primärstrom bei verschiedenen Spannungen. Ein drittes Merkmal des Primärstromes ist seine Spannungsabhängigkeit. Mit wachsender Feldstärke steigt die Stromstärke, zunächst dem Ohmschen Gesetz folgend, linear an, um dann einem Sättigungswert zuzustreben. Die Bedeutung der Sättigungsspannung ist noch immer nicht eindeutig erwiesen. Wahrscheinlich bewirkt die Vergrößerung der Feldstärke eine Zunahme der von den abgespaltenen

Elektronen zurückgelegten Wege. Bei der Sättigung sollten dann alle Elektronen die Elektrode erreichen können.

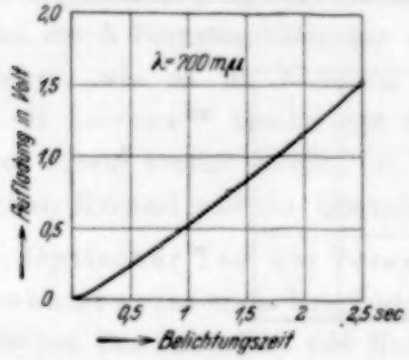


Fig. 4a.
Geringe, schwach absorbierte Lichtdichte.

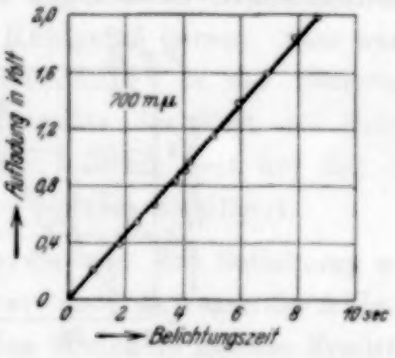


Fig. 4b.
Mittlere, schwach absorbierte Lichtdichte.

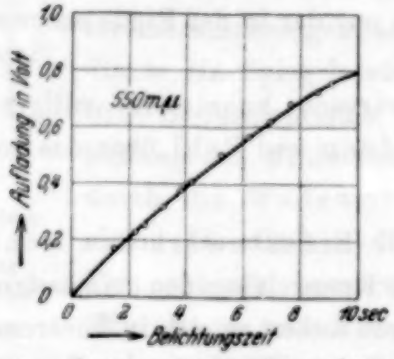


Fig. 4c. Große, stark absorbierte Lichtdicke.

Fig. 4. Endliche Einsatzwerte des lichtelektrischen Primärstromes.

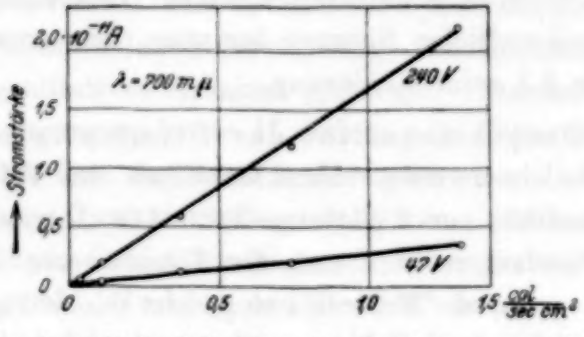


Fig. 5. Proportionalität des lichtelektrischen Primärstromes zur Lichtenergie.

In den Untersuchungen an Diamant*, Zinkblende* und Steinsalz** ist genügend auf die Bedingung einwandfreier Kristalle für den Nachweis einer Sättigungsspannung hingewiesen worden. Schon beim roten Selen

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **17**, 331, 1923.
** W. Flechsig, ebenda **46**, 788, 1928.

mußte wegen der Kleinheit und Mangelhaftigkeit des zur Verfügung stehenden Materials auf die Beobachtung der Sättigung verzichtet werden.

So erschien es nach den oben erwähnten Absorptionsbeobachtungen wenig Erfolg versprechend, nach Sättigung zu suchen. Das ist um so bedauerlicher, als die von Gudden und Pohl vermutete Verknüpfung von Brechungsindex und Sättigungsspannung in reinen Kristallen verhältnismäßig niedrige und daher leicht realisierbare Feldstärken als ausreichend erwarten ließ.

Fig. 6 zeigt, daß die Stromstärke lediglich linear mit der Feldstärke ansteigt.

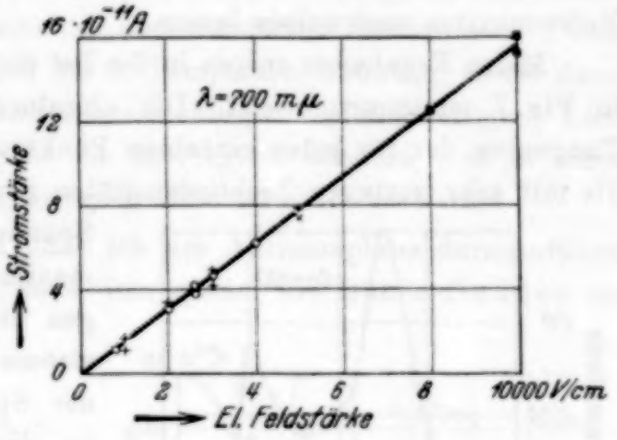


Fig. 6.
Stromspannungskurve für verunreinigte Kristalle.

§ 6. Die spektrale Verteilung des Einsatzwertes des lichtelektrischen Primärstromes. Nach Sicherstellung des Primärstromcharakters bei den obigen Untersuchungen beschäftigte ich mich nochmals mit den Verhältnissen bei der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit. Die Literatur über diesen Punkt bringt in großer Zahl derartige Verteilungskurven, meist mit mehreren ausgeprägten Maximis*.

Schon in der zitierten Arbeit über Zinnober (HgS) weisen Gudden und Pohl darauf hin, durch welche Zufälligkeiten derartige Maxima entstehen können, und daß denselben keine physikalische Bedeutung zuzukommen braucht. Am Zinnober fanden sie ein Spektralgebiet, in dem infolge großer räumlicher Dichte des absorbierten Lichtes Sekundärströme in besonderer Größe auftreten. Sie führten zur Ausbildung eines Nebenmaximums, das sich dem kurzwelligen Abfall der Leitfähigkeitsverteilung überlagerte. Dies Nebenmaximum war bei der Wahl hinreichend niedriger Spannung zum Verschwinden zu bringen. Andererseits wuchs es bei sehr hohen Spannungen so an, daß es das Primärstrommaximum vollständig

* Siehe besonders Chr. Ries, Das Selen. Auch bei Elliot ist der Primärstromcharakter seiner Verteilungskurven anzuzweifeln, da er zu lange Belichtungszeiten (bis zu zwei Minuten) benutzt. — Ein längerer Abschnitt ist dem Problem der Sekundärströme in dem Buche von B. Gudden, „Die lichtelektrischen Erscheinungen“ gewidmet.

überdeckte. Es kann infolgedessen eine Verteilungskurve erhalten werden, deren Maximum innerhalb gewisser Grenzen an beliebiger Stelle im Spektrum erscheint.

Die im Anfang zur Orientierung aufgenommene Verteilungskurve ließ vermuten, daß sich am Antimonglanz in gleicher Weise veränderliche Nebenmaxima nachweisen lassen.

Meine Ergebnisse zeigen in der Tat ein analoges Verhalten. Sie sind in Fig. 7 zusammengestellt. Die einzelnen Meßpunkte entsprechen den Tangenten der für jeden einzelnen Punkt aufgenommenen Aufladekurven, die mit sehr geringen Lichtintensitäten gewonnen sind. Das bei kleinen Spannungen kaum bemerkbare Nebenmaximum gewinnt bei hohen Spannungen die Oberhand, da die Sekundärströme viel rascher als linear mit der Spannung ansteigen. Nur der in der Fig. 7 ausgezogene langwellige Anstieg, der dem Anstieg der Absorptionskante entspricht, zeigt saubere Primärstromverhältnisse. Dabei hat auch das Primärstrommaximum nicht die Bedeutung einer Eigenfrequenz, sondern bezeichnet lediglich die Stelle, wo die Absorptionskonstante angenähert den Wert 1 mm^{-1} erreicht.

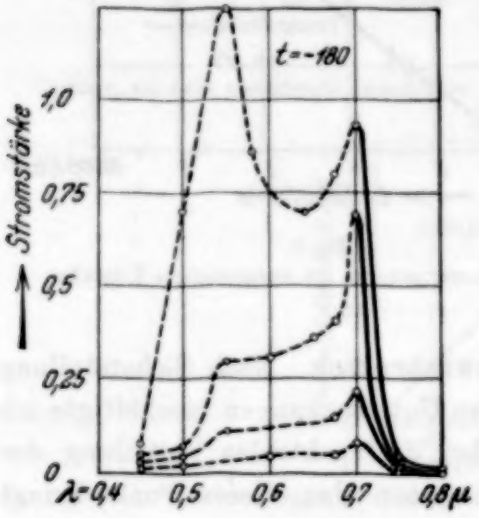


Fig. 7. Durch lichtelektrische Sekundärströme entstellte spektrale Verteilungskurven. Benutzte Spannungen 18, 47, 150 und 200 Volt.

Zur sinngemäßen Auswertung der Messungen war ein Kunstgriff anzuwenden. Sämtliche Werte der vier Kurven mußten bei einmaliger Abkühlung ermittelt werden. Im Verlauf dieser langen Meßreihe entstand eine nicht unerhebliche Polarisation. Diese ließ sich nachträglich in Rechnung stellen, weil im Gebiet langer Wellen das Ohmsche Gesetz gilt. Mit seiner Hilfe konnte der Maßstab der vier Kurven aufeinander reduziert werden.

Das Ergebnis zeigt wie beim Zinnober mit aller Deutlichkeit, mit welcher Vorsicht die in der Literatur angegebenen Verteilungskurven aufzunehmen sind.

§ 7. Der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes. Für rotes Selen haben Gudden und Pohl den zeitlichen Verlauf des Primärstromes während und nach Schluß der Belichtung verfolgt, und zwar sowohl für kleine wie für große Lichtintensität. Sie fanden in

beiden Fällen Kurven, deren zeitlicher Verlauf dem an typischen lichtelektrischen Leitern, wie gelb verfärbtem Steinsalz, vollständig analog ist. Sie haben diese ganzen Erscheinungen durch die Unterscheidung von positivem und negativem Primärstromanteil zu deuten vermocht. Danach entspricht dem negativen Anteil die Abwanderung von Elektronen, dem positiven Anteil der Ersatz der abgewanderten Elektronen. Dieser Ersatz der Elektronen läßt sich durch Temperaturerhöhung, sowie durch Absorption „langwelligen" Lichtes beschleunigen. „Langwelliges" Licht ist hier solches, das noch nicht im unerregten, sondern erst in einem durch Elektronenabwanderung erregten Kristall absorbiert wird.

Die analogen Messungen habe ich am Antimonglanz durchzuführen versucht. Zu diesem Zwecke habe ich, genau wie früher Gudden und

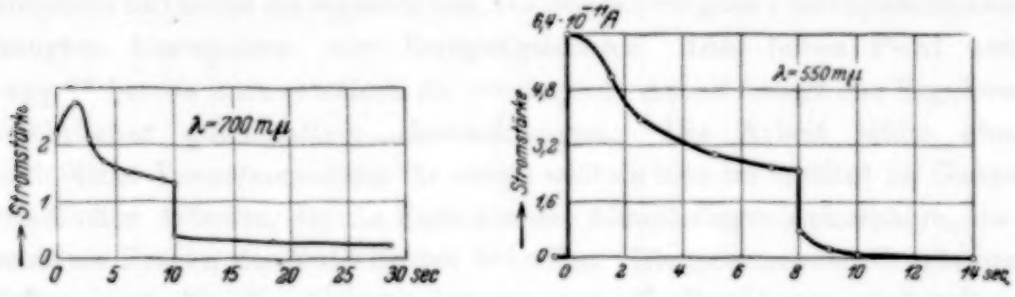


Fig. 8a. Schwachabsorbierte geringe Lichtdichte. Fig. 8b. Starkabsorbierte große Lichtdichte.

Fig. 8. Zeitlicher Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes während und nach der Belichtung.

Pohl, den zeitlichen Verlauf mit Hilfe eines Morseschreiberchronographen verfolgt. Im Prinzip handelt es sich also um eine graphische Differentiation der in Fig. 4 dargestellten Messungen, die auch über den Abschluß der Belichtung hinaus fortgesetzt wurden. Zwei typische Meßreihen sind in Fig. 8a und 8b zusammengestellt. Sie zeigen eine so weit gehende Analogie zu den am roten Selen und Steinsalz gefundenen Kurven, daß ihre Deutung durch die gleichen Faktoren wie bei den genannten Kristallen gesichert erscheint.

§ 8. Zusammenfassung. Die Arbeit versucht, zum ersten Male auch für einen Halbleiter, die Erscheinungen des lichtelektrischen Primärstroms nachzuweisen. Sie benutzt Sb_2S_3, den Antimonglanz, dessen Eigenleitfähigkeit nach den Untersuchungen von Coblentz durch Abkühlung auf rund -180^0 C stark vermindert werden kann.

Es gelingt, den trägheitslosen Einsatz des lichtelektrischen Primärstroms und seine Proportionalität zur Lichtenergie zu erhalten. Auch gleicht der zeitliche Verlauf des Primärstroms während und nach Schluß

der Belichtung dem charakteristischen Bilde, das Gudden und Pohl durch Abwanderung und Ersatz von Elektronen deuten konnten.

Zur Ermittlung der Sättigungsspannung und der spektralen Verteilung der Erregung waren die zur Verfügung stehenden Kristalle optisch zu unvollkommen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Pohl für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse bei ihrer Durchführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch den Assistenten des Instituts, Herrn Dr. Flechsig und Herrn Dr. Hilsch, gebührt für manchen praktischen Rat mein aufrichtiger Dank.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, April 1929.

Über den Einfluß des Röntgenlichtes auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidphosphore.

Von **Agnes Arsenjewa**, zurzeit in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1929).

§ 1. Aufgabe. Wie alle Kristallphosphore lassen sich auch die Alkalihalogenidphosphore durch Röntgenlicht erregen. Die Bestrahlung mit Röntgenlicht stellt infolge der hohen Geschwindigkeit der von ihm abgespaltenen Elektronen einen ziemlich gewaltsamen Eingriff in das Kristallgitter dar. Äußerlich verrät er sich dem Auge durch das Auftreten der „Fremdfärbung erster Art", beispielsweise einer Gelbfärbung im NaCl*. Außerdem verändert das Röntgenlicht die Absorption der Phosphore im Gebiet der eigentlichen, von den beigefügten Fremdmetallionen erzeugten Absorptions- oder Erregungsbanden. Dies haben Pohl und Rupp** bereits kurz erwähnt, die vorliegende Arbeit bringt das Ergebnis ausführlicher quantitativer Beobachtungen. Die Arbeit bildet eine unerläßliche Voruntersuchung für einige weitere hier im Institut im Gange befindlichen Arbeiten, die die Emission der Alkalihalogenidphosphore, insbesondere Fragen des Nutzeffektes betreffen. Die gewonnenen Ergebnisse dürften auch für die Untersuchungen von K. Przibram und seinen Mitarbeitern über „Radiophotolumineszenz" von Nutzen sein.

§ 2. Versuchsanordnung. Zur Ausmessung der Absorptionsspektra diente wiederum die lichtelektrische Photometrie im Wellenbereich von 435 bis 186 mμ. Die Versuchsanordnung bestand in der Hauptsache aus einem Monochromator mit doppelter Spektralzerlegung, wie er in den Dissertationen von Hilsch*** und Smakula**** benutzt wurde.

Zu den dort angegebenen technischen Einzelheiten wurde eine nicht unwesentliche technische Verbesserung hinzugefügt. Für das kurzwellige Ultraviolett wurden spitzwinklige Steinsalzprismen von etwa 30° angewandt, die es ermöglichten, bis 186 mμ ohne Flußspatoptik auszukommen.

Die Kristalle wurden zum Teil von cand. phys. Schröter für Untersuchungen neu hergestellt, außerdem habe ich jedoch auch Kristalle untersucht, die Hilsch bereits in seiner Dissertation ausgemessen hat. Die Kristalle wurden in Form kleiner rechteckiger Platten untersucht. Um

* Eine Zusammenfassung des bisher Bekannten findet sich bei R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

** R. W. Pohl und E. Rupp, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1161, 1926.

*** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

**** A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

einen sicheren Vergleich der ursprünglichen und der durch Röntgenlicht verfärbten Phosphore zu ermöglichen, wurden nach Möglichkeit stets zwei Kristallplatten hergestellt, die im Kristall selbst mit ihren beiden großen Rechtecksflächen zusammenhingen. Die Politur wurde im Dunkeln oder bei schwachem Rotlicht ausgeführt, um die Zerstörung der „Fremdfärbung erster Art" durch Tageslicht zu verhindern. Die Bestrahlung mit Röntgenlicht wurde fast ausnahmslos von der Fabrik von C. H. F. Müller in Hamburg ausgeführt. Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Oberingenieur Daumann für sein großes Entgegenkommen verbindlichst zu danken.

§ 3. Messungen an bleihaltigen Phosphoren. Die Untersuchungen wurden zunächst an bleihaltigen Phosphoren ausgeführt, obwohl

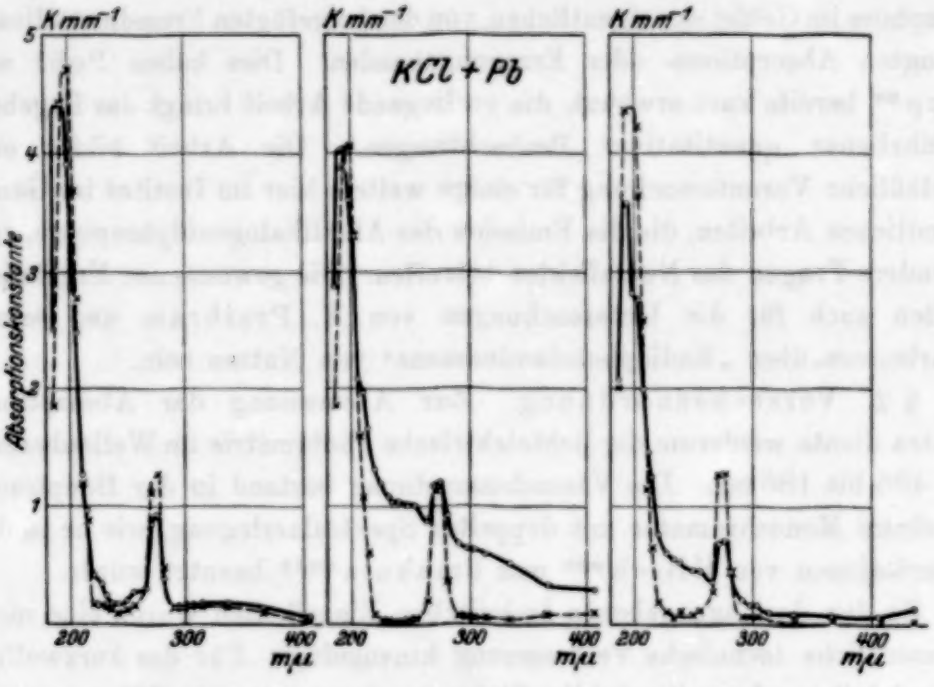


Fig. 1a. Fig. 1b. Fig. 1c.
Absorptionskurven. Konzentration 0,03 %, Kristall Nr 2010.
Fig. 1a nach 10 Minuten, Fig. 1b nach 2 Stunden, Fig. 1c nach 10 Stunden Einwirkung des Röntgenlichts.
○○○ geröntgter Kristall; ××× ungeröntgter Kristall.

diese Phosphore bei Zimmertemperatur keine Lichtsumme aufspeichern, sondern nur Fluoreszenz zeigen. Für die Wahl dieses Materials war entscheidend, daß für die durch Bleiionen hervorgerufenen Absorptionsspektra die verfügbaren Wellenlängen des Monochromators besonders günstig liegen. Die Fig. 1 gibt Ergebnisse an dem gleichen K Cl-Phosphor bei verschieden langer Einwirkung des Röntgenlichts. Einzelheiten über

Konzentration und Bestrahlungsdauer sind unter den Figuren vermerkt, ebenfalls die Kristallnummern, die einen Vergleich mit anderen im Institut im Gange befindlichen Arbeiten ermöglichen sollen.

Die Figuren ergeben dreierlei Wirkungen der Röntgenbestrahlung: 1. eine den Erregungsbanden untergelagerte, im wesentlichen kontinuierlich ins Ultraviolette ansteigende Absorption; 2. die Erregungsbanden selbst werden erniedrigt und 3. wird das Maximum der kurzwelligen Erregungsbanden deutlich zu höheren Frequenzen verlagert. Dabei gewinnt man,

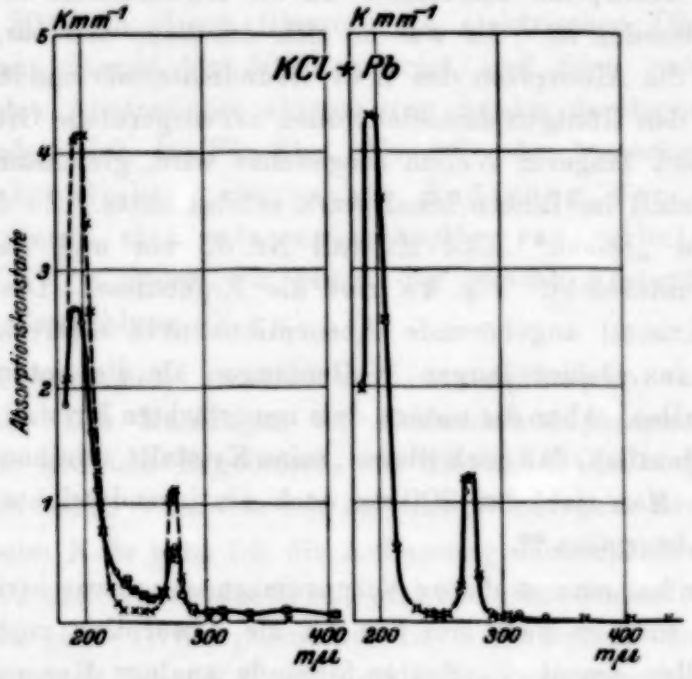


Fig. 2a. Fig. 2b.

Absorptionskurven. Konzentration 0,03 %, Kristall Nr. 2010.
Fig. 2a: Derselbe Kristall wie in Messung 1b wieder nach einem Monat gemessen.
Fig. 2b: " " " " " " nach Erwärmung bis 300°.
××× ungeröntgter Kristall; ○○○ geröntgter Kristall nach Entfärbung.

insbesondere bei Fig. 1c, den Eindruck, als wenn sich das kurzwellige Maximum in zwei Banden aufspaltet, von denen die kurzwelligere stärker hervortritt.

Diese durch Röntgenlicht hervorgerufene Änderung des Phosphorabsorptionsspektrums ist nur zum Teil zeitlich beständig. Das zeigt die Fig. 2, die eine Wiederholung der Messungen von Fig. 1b nach vierwöchiger Pause darstellt. Das oben unter 1 genannte Band des kontinuierlichen Untergrundes ist weitgehend zurückgebildet; es ist fast der alte Zustand erreicht, bei dem die scharfen Absorptionsbanden des Phosphors durch einen praktisch absorptionsfreien klaren Zwischenraum getrennt sind.

Diese Tatsache erklärt auch zugleich, warum trotz zehnstündiger Einwirkung des Röntgenlichtes der Untergrund in Fig. 1c niedriger ist als bei nur zweistündiger Bestrahlung in Fig. 1b. Ich habe die Messung 1c acht Tage später ausgeführt als die Messung 1b, während beide Kristalle am gleichen Tage bestrahlt worden waren. Diese im Laufe von einigen Wochen spontan zurückgehende Absorption ist identisch mit der von Pohl und Rupp erwähnten*, die diese Autoren in Fig. 2 ihrer Arbeit punktiert angedeutet hatten. Doch schien mir noch nicht erwiesen, daß diese neue verwaschene Absorption tatsächlich an die Anwesenheit der wirksamen Bleiionen gebunden ist. Es war an sich durchaus denkbar, daß es sich lediglich um die Absorption des KCl-Grundmaterials handelt, die durch schwere, von den Röntgenphotoelektronen hervorgerufene Gitterstörungen weit ins Gebiet längerer Wellen ausgedehnt wird, gleichsam als ob man den KCl-Kristall im Innern lokal stark erhitzt hätte. Zu diesem Zweck habe ich den „reinen" KCl-Kristall Nr. 33 vor und nach Röntgenbestrahlung untersucht. Fig. 4a gibt die Ergebnisse. Die obere, dem verfärbten Kristall angehörende Absorptionskurve erstreckt sich zwar auch weiter ins Gebiet langer Wellenlängen als die untere des unverfärbten Kristalles. Aber die untere, dem unverfärbten Kristall zugehörende Kurve zeigt deutlich, daß auch dieser „reine Kristall" durchaus nicht wirklich rein ist. Man sieht bei 200 mμ noch die irgendwelchen Fremdionen zugehörige Absorption**.

Offenbar hat man es diesen Verunreinigungen zuzuschreiben, daß das Röntgenlicht auch im Falle der Fig. 4a die Absorption noch etwas nach längeren Wellen erweitert. Später folgende analoge Messungen an KBr und NaCl (Fig. 4b und 4c) machen diese Auffassung praktisch zur Gewißheit.

Die beiden anderen Wirkungen des Röntgenlichts, die Erniedrigung bzw. Verschiebung der Erregungsbanden, blieben auch nach wochenlangem Aufbewahren im Dunkeln erhalten. Während dieser ganzen Zeit blieb auch die Fremdverfärbung erster Art, also die charakteristische Violettfärbung des KCl bestehen. Es ergab sich die Frage, ob diese beiden Wirkungen des Röntgenlichtes, Erniedrigung bzw. Verschiebung der Erregungsbanden einerseits, die im Sichtbaren gelegene Fremdfärbung erster Art andererseits, voneinander unabhängig sind. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich die Violettfärbung der in Fig. 1b und 2a benutzten

* l. c.

** R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927. Fig. 3 bis 5; J. Maslakowez hat sie inzwischen KNO_2- bzw. KNO_3-Ionen zuordnen können (ZS. f. Phys. **51**, 696, 1928).

Kristalle aus der Schmelze Nr. 2010 durch Tageslicht völlig beseitigt. Allerdings sind die Messungen nur für das langwellige Maximum durchgeführt worden; ihr Ergebnis ist mit □ in Fig. 2a eingefügt worden. Man sieht deutlich, daß die Beseitigung der Fremdfärbung erster Art unabhängig von der Erniedrigung der Erregungsbanden erfolgt ist.

Nach dieser Sachlage konnte man mit der Möglichkeit rechnen, daß die Bestrahlung mit Röntgenlicht eine überhaupt irreversible Änderung der Phosphorerregungsbanden verursacht habe. Das war aber durchaus nicht der Fall. Ich habe beispielsweise den in Fig. 1c untersuchten Kristall Nr. 2010 in einem Glasrohr im elektrischen Ofen vorsichtig innerhalb einer Stunde bis 300° erwärmt, und dann nach langsamer Abkühlung das Absorptionsspektrum von neuem durchgemessen. Das Ergebnis findet sich in Fig. 2b. Es ist sehr bemerkenswert: Die durch Röntgenlicht verursachte Änderung der Erregungsbanden erweist sich als vollständig reversibel. Nach der Erhitzung (○○○) finden wir genau das gleiche Absorptionsspektrum wie vor der Bestrahlung (×××).

§ 4. Messungen an Kaliumbromidphosphoren mit Bleiionenzusatz. Die Messungen an Kaliumbromidphosphoren lieferten durchweg die gleichen Ergebnisse wie die an KCl-Phosphoren. Der Platzersparnis halber verzichte ich auf eine Wiedergabe der Kurven.

Auch beim KBr habe ich die Auffassung nachzuprüfen versucht, ob die in Fig. 1a und 1b so deutliche, praktisch kontinuierlich ins Ultraviolette ansteigende Absorption an die Anwesenheit der wirksamen Pb-Ionen geknüpft ist. Kaliumbromidkristalle können hier im Institut in besonderer Reinheit hergestellt werden. Die Fig. 4b zeigt die Grundabsorptionen des reinen KBr vor und nach Schluß einer zweistündigen Röntgenbestrahlung, die dem Kristall im Sichtbaren eine intensive Blaufärbung (Fremdfärbung erster Art) erteilt hat. Beide Spektra fallen praktisch vollständig zusammen: Das zeigt 1. daß die kontinuierlich ansteigende Absorption in der Tat an die Anwesenheit der Pb-Ionen geknüpft ist, 2. daß auch sie nicht mit der Fremdfärbung erster Art gekoppelt ist.

§ 5. Messungen an Pb-haltigen Natriumchloridphosphoren. Bleiionen geben in Natriumchloridphosphoren verhältnismäßig schlecht entwickelte Erregungsbanden, die nicht durch einen durchsichtigen Zwischenraum voneinander getrennt sind. Das geht schon aus der Dissertation von Hilsch hervor. Die von mir untersuchten NaCl-Phos-

phore mit Bleiionenzusatz zeigten die Erregungsbanden noch etwas schlechter entwickelt als die in der Dissertation von Hilsch beschriebenen. Dementsprechend tritt auch die Einwirkung des Röntgenlichtes nicht in so charakteristischer Weise hervor. Trotzdem gebe ich in den Fig. 3a bis 3c die Messungen, denn auch sie lassen wenigstens zwei der Wirkungen des Röntgenlichtes auf das Absorptionsspektrum deutlich erkennen, nämlich:

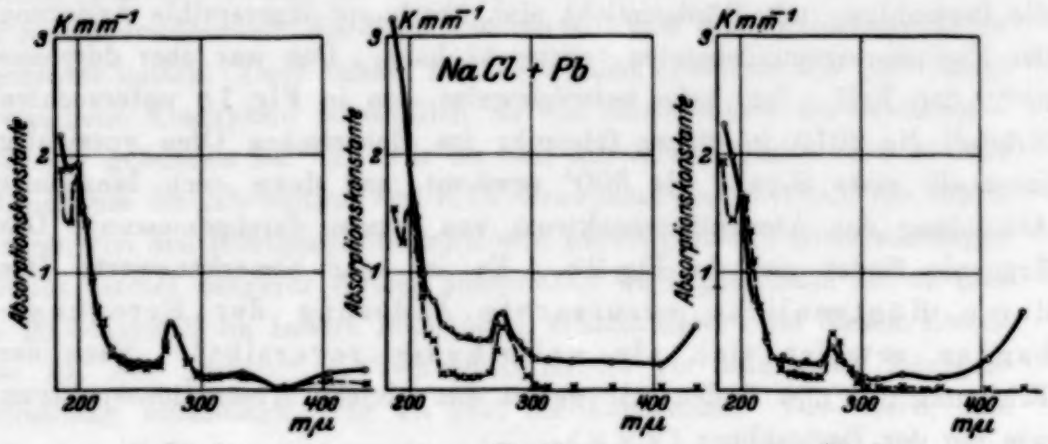


Fig. 3a. Fig. 3b. Fig. 3c.

Absorptionskurven. Konzentration 0,01 %.
Fig. 3a nach 10 Minuten, Fig. 3b nach 2 Stunden, Fig. 3c nach 10 Stunden Einwirkung des Röntgenlichts.
○○○ geröntgter Kristall, ××× ungeröntgter Kristall.

1. Die Unterlagerung einer angenähert kontinuierlichen Absorption, die in Richtung kurzer Wellen ansteigt. Sie geht oberhalb von 400 mμ in das Absorptionsspektrum der Fremdfärbung erster Art, der bekannten Gelbfärbung des NaCl, über. 2. Die Erniedrigung der Erregungsbanden. Die dritte, bei KCl- und KBr-Phosphoren deutliche Wirkung des Röntgenlichtes hingegen, die Verschiebung des kurzwelligen Maximums zu höheren Frequenzen, ist hier nicht mehr erkennbar, weil sich ihr ein zu starker kontinuierlicher Absorptionsanstieg unterlagert.

Alle bisherigen Messungen in dieser Arbeit beziehen sich auf synthetische Kristalle. Natriumchlorid kommt auch in der Natur mit großer Reinheit vor, so daß es bis herab zu 186 mμ für völlig absorptionsfrei gelten kann. Derartig klare natürliche NaCl-Kristalle boten nachher eine erwünschte Gelegenheit, noch einmal nachzuprüfen, ob die von Röntgenlicht verursachte kontinuierlich ins Ultraviolett ansteigende Absorption wirklich dem reinen Grundmaterial fehlt und die Anwesenheit von Fremdionen voraussetzt, die das Grundmaterial in einen Phosphor verwandeln. Fig. 4c zeigt Messungen, die ich zu diesem Zweck an natürlichem Steinsalz ausgeführt habe. Sie sind in dem Maßstab aller

übrigen bisherigen Figuren gezeichnet. Man sieht, daß der Kristall auch nach zweistündiger Einwirkung des Röntgenlichtes von 186 bis 400 mμ durchsichtig bleibt. Oberhalb von 400 mμ setzt dann das Absorptionsspektrum der Fremdfärbung erster Art, der bekannten Gelbfärbung, ein.*

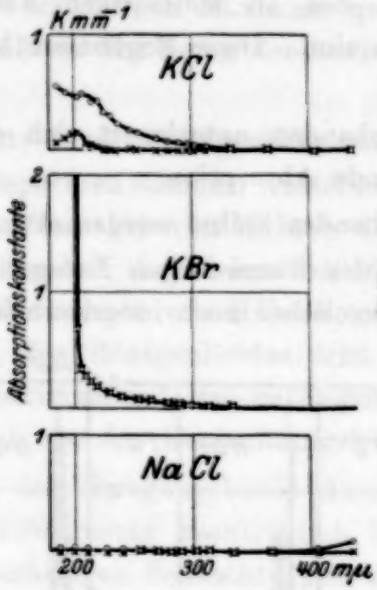


Fig. 4a: Reines KCl, Kristall Nr. 33.

Fig. 4b: Reines KBr, Grundmaterial in Kristall Nr. 6 von W. Koch.

Fig. 4c: Natürliches Steinsalz.

Fig. 4. Absorptionskurven.
××× ungeröntgt; ○○○ 2 Stunden geröntgt.

§ 6. Messungen an Phosphoren mit Thalliumionenzusatz. Thalliumhaltige Alkalihalogenidphosphore haben den Nachteil, daß die im Monochromator verfügbaren Beobachtungswellenlängen insofern ungünstig liegen, als sowohl im KCl wie im NaCl für die langwelligen Erregungsbanden praktisch nur eine Wellenlänge in geeigneter Lage zur Verfügung steht. Dagegen haben die thalliumhaltigen Phosphore den großen Vorteil, daß sie schon bei Zimmertemperatur eine erhebliche Lichtsumme aufspeichern. Die Emission dieser Lichtsumme erfolgt im Ultravioletten. Sie läßt sich mit einem aufgelegten Uranglasplättchen weit sichtbar nachweisen. Photographien dieser Emissionsspektra werden demnächst für alle untersuchten Alkalihalogenidphosphore veröffentlicht werden**.

Mit wenigen Ausnahmen wurden die thalliumhaltigen Phosphore zwei Stunden lang der Einwirkung des Röntgenlichtes ausgesetzt. Denn ich hatte mich überzeugt, daß auch wesentlich längere Bestrahlungsdauern

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925 (Verfärbung durch Röntgenlicht), **35**, 411, 1926 (Verfärbung durch Natriumdampf).

** W. v. Meyren, Göttinger Dissertation.

bis zu 10 Stunden an dem Gesamtergebnis nichts mehr ändern. In den Fig. 5a bis 5c sind die Meßergebnisse für drei verschiedene Phosphorgrundmaterialien, nämlich KCl, KBr, NaCl, zusammengestellt. In allen drei Fällen findet man die gleichen Ergebnisse, die aber in höchst überraschender Weise von den an bleihaltigen Alkalihologenidphosphoren gefundenen verschieden sind. Diese Ergebnisse lassen sich in drei Sätze zusammenfassen:

1. Den Erregungsbanden unterlagert sich eine in der Hauptsache kontinuierlich ansteigende Absorption.

2. Die Erregungsbanden selbst werden etwas erhöht.

3. Das Maximum der kurzwelligen Erregungsbande wird weder zu höheren Frequenzen verschoben noch in erkennbarer Weise aufgespalten.

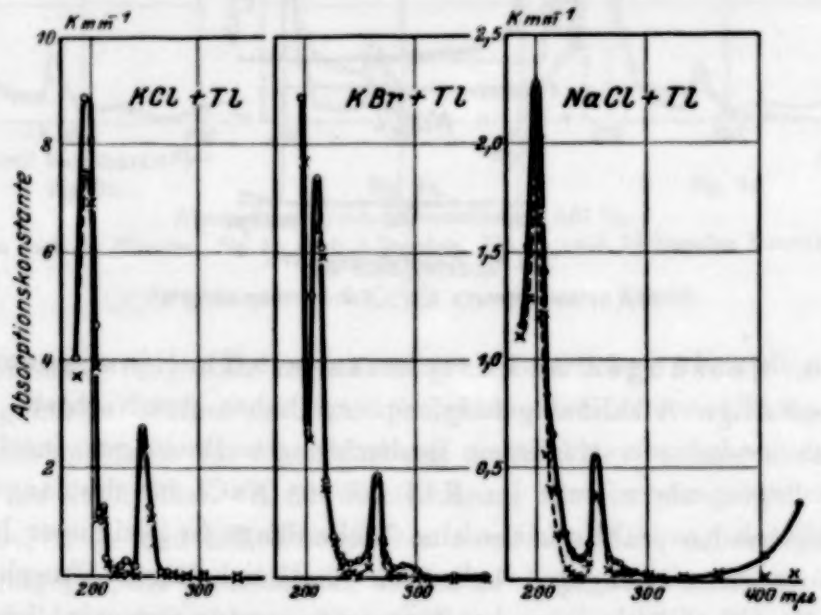


Fig. 5a. Fig. 5b. Fig. 5c.

Absorptionskurven.

g. 5a: Konzentration 0,04 % im Schmelzfluß, Kristall Nr. 42. Nach 2 Stunden Einwirkung des Röntgenlichtes. Fig. 5b: Konzentration 0,03 % im Schmelzfluß, Kristall Nr. 61. Nach 10 Stunden Einwirkung des Röntgenlichtes. Fig. 5c: Konzentration 0,01 % im Schmelzfluß, Kristall Nr. 57. Nach 2 Stunden Einwirkung des Röntgenlichtes.

OOO geröntgt; ××× ungeröntgt.

Am bemerkenswertesten ist sicher der Befund 2, die Erhöhung der Phosphorerregungsbanden durch Einwirkung des Röntgenlichtes. Sie steht in direktem Gegensatz zu der an bleihaltigen Phosphoren beobachteten Erniedrigung.

Diese Erhöhung der Erregungsbanden scheint mir nach vielfältiger Wiederholung dieser Versuche gesichert. Beim ersten Augenschein der

Fig. 5a bis 5c konnte es ja so scheinen, als ob die Erhöhung der Banden lediglich durch einen besonders steilen Anstieg der kontinuierlichen Untergrundabsorption in Richtung kürzerer Wellen vorgetäuscht wird. Doch scheint diese Deutung ausgeschlossen, wenn man die geringfügige Erhöhung der links vom kurzwelligen Maximum gelegenen Beobachtungspunkte mit der viel größeren Erhöhung der kurzwelligen Maxima selbst vergleicht.

Die an den nicht durch Röntgenlicht veränderten Phosphoren gemessenen Absorptionsspektren stimmen wiederum in sehr befriedigender Weise mit den früheren Messungen von Hilsch überein. So ist beispielsweise bei dem KCl-Phosphor das kleine bei 208 mμ gelegene Nebenmaximum auch an den Messungen von Hilsch ganz deutlich erkennbar. Durch die Einwirkung des Röntgenlichtes tritt bei 230 mμ noch ein zweites kleines Nebenmaximum auf, das im ungeröntgten Kristall weder bei mir noch bei Hilsch aus den Beobachtungsfehlern heraustritt.

Ob die Erhöhung der Erregungsbande durch die Einwirkung des Röntgenlichtes durch Erwärmung nachträglich beseitigt werden kann, läßt sich aus meinen bisherigen Beobachtungen noch nicht entscheiden. Einstündiges Erwärmen auf 300° zerstörte noch nicht einmal die Gelbfärbung vollständig. Nach einer weiteren Erhitzung auf 412° war die sichtbare Gelbfärbung beseitigt. Gleichzeitig war der kontinuierliche in Fig. 5c ersichtliche Untergrund verschwunden. Trotzdem bleibt die durch das Röntgenlicht eingetretene Erhöhung der Banden noch bestehen. Die Versuche sollen später bei höheren Temperaturen fortgesetzt werden. Einstweilen bestätigen sie nur für den Tl-haltigen NaCl-Phosphor das frühere an den anderen Alkalihologenidphosphoren gefundene Ergebnis, das „Fremdfärbung erster Art", hier also Gelbfärbung, und die durch Röntgenlicht bewirkte Änderung voneinander unabhängig sind.

Auch war bei den thalliumhaltigen Phosphoren die Änderung im Gebiete der Erregungsbanden davon unabhängig, ob im sichtbaren Spektralgebiet die Fremdfärbung erster Art vorhanden war oder nicht.

Zusammenfassung.

1. Die Arbeit enthält eine Teiluntersuchung über den Mechanismus der Phosphoressenz in Alkalihalogenidphosphoren.

2. Es werden experimentell die reversiblen Veränderungen festgestellt, die die scharfen von Hilsch und Smakula ausgemessenen Absorptionsspektra dieser Phosphore durch Einwirkung von Röntgenlicht

erfahren. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Die scharfen Absorptionsbanden werden durch Röntgenlicht bei bleihaltigen Phosphoren erniedrigt, bei thalliumhaltigen Phosphoren erhöht.

b) Gleichzeitig zeigt die kurzwellige der beiden Absorptionsbanden in einem Falle eine geringe Verschiebung in Richtung kürzerer Wellen und in mehreren Fällen deutliche Anzeichen einer Aufspaltung.

c) Durch das Röntgenlicht entsteht weiter eine verwaschene, kontinuierlich ins Ultraviolett ansteigende Absorption, die sich den scharfen Absorptionsbanden unterlagert.

d) Diese Absorption ist nicht zeitlich beständig, sie bildet sich im Laufe einiger Wochen zurück, am langsamsten in NaCl-Phosphoren.

e) All diese Einflüsse des Röntgenlichtes auf das Absorptionsspektrum der Phosphore sind unabhängig davon, ob die Phosphore nach der Röntgenbestrahlung die schon für das reine Grundmaterial charakteristische „Fremdfärbung erster Art" noch besitzen, oder ob diese Fremdfärbung vor der Untersuchung beseitigt wird.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Pohl für die Anregung zu dieser Arbeit und seine fördernde Unterstützung während ihres Verlaufs meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch bin ich Herrn Hilsch und Herrn Flechsig für ihre wertvollen Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1928.

Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen.

Von **A. D. Goldhammer**, zurzeit in Göttingen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1929.)

§ 1. Aufgabe. Die elektrische Leitfähigkeit von Kristallen mit Ionengitter ist im Laufe der letzten Jahre Gegenstand einiger experimenteller* und vieler theoretischer Untersuchungen gewesen. Es dreht sich dabei im wesentlichen um zwei Fragen:

1. Abhängigkeit des Stromes von der Spannung und der sie bedingende Mechanismus der Trägerbewegung.

2. Abhängigkeit der Stromstärke vom Kristallgitterbau und seinen Unvollkommenheiten.

Zur ersten Frage habe ich bereits mit etlichen Arbeiten in Kasan Beiträge zu liefern versucht**. Die zweite Frage ist für Untersuchungen der lichtelektrischen Leitfähigkeit speziell der Alkalihalogenide von Wichtigkeit, die zurzeit im hiesigen Institut ausgeführt werden. Gudden und Pohl*** hatten schon in ihrer ersten Veröffentlichung dieser Art die Eigenleitfähigkeit der Kristalle als additives Glied in Abzug bringen müssen.

Bei dieser Sachlage habe ich das reichhaltige, im hiesigen Institut verfügbare Kristallmaterial benutzt, um ohne Rücksicht auf eine der entwickelten Theorien zu beiden Fragen möglichst sicheres experimentelles Material zu beschaffen.

§ 2. Die Versuchsanordnung. Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich in der Hauptsache um die elektrometrische Messung bzw. photographische Registrierung schwacher Ströme (etwa 10^{-8} Amp.) unmittelbar nach Anlegen der Spannung an die Kristallelektrode. Ich bringe zunächst eine kurze Beschreibung der Anordnung. Sie glich im Grundsatz der von mir schon früher in Kasan benutzten (Leitfähigkeit von Quarz)****. In der technischen Ausführung war sie vereinfacht. Das rotierende Schaltwerk wurde durch ein Fallpendel ersetzt. Es bot

---

* A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923; D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924; A. Joffé und E. Zechnovitzer, ebenda **35**, 446, 1926; J. Gingold, ebenda **50**, 633, 1928; Z. Gyulai und D. Hartly, ebenda **51**, 378, 1928.

** A. D. Goldhammer, ZS. f. Phys. **47**, 671, 1928; **52**, 708, 1928; N. A. Salessky, ebenda **52**, 695, 1928.

*** Siehe zahlreiche Arbeiten in ZS. f. Phys.

**** l. c.

den Vorteil, einen einfachen Übergang zwischen photographischer und visueller Methode zu ermöglichen. Das Fallpendel ($T = 1$ sec) schließt im Augenblick seiner Höchstgeschwindigkeit die Verbindung zwischen

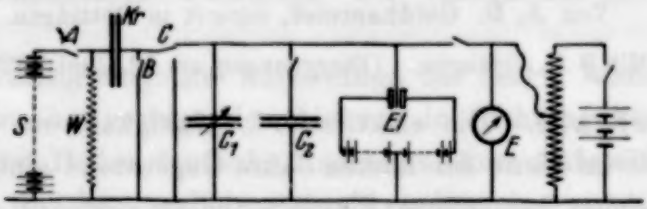


Fig. 1. Schaltungsschema.
S Spannungsquelle (Anodenbatterien), *W* hochohmiger Widerstand ($5 \cdot 10^{9}\,\Omega$), *Kr* untersuchter Kristall, C_1, C_2 Kondensatoren zur Veränderung der Empfindlichkeit der Anordnung, *El* Einfadenelektrometer, *A*, *B*, *C* Kontakte, die durch das Pendel ausgelöst werden, *E* Eichvorrichtung für das Elektrometer.

Spannungsquelle (Anodenbatterien) und der einen Kristallelektrode. Kurze Zeit später (1 bis 2 mal 10^{-3} sec) enterdet das Pendel mit einem zweiten Kontakt das Elektrometer. Die Elektrometeraufladung beginnt und dauert an, bis das Pendel am folgenden Kontaktanschlag das Elektrometer abschaltet und die Elektrode erdet. Am Schluß seiner Bahn wird das Pendel automatisch aufgefangen. Die Messung bestand in einer Bestimmung der Elektrizitätsmenge, die im Zeitintervall 0,001 bis 0,11 sec durch den Kristall hindurchfließt. Diese Elektrizitätsmenge dient als Maß der Einsatzleitfähigkeit des Kristalls. Das ist zulässig, denn wir werden in § 3 zeigen, daß innerhalb dieses Zeitintervalls kein merklicher Stromabfall stattfindet. Für diesen Nachweis mußte der zeitliche Verlauf des Stromes innerhalb des eben genannten Intervalls verfolgt werden. Diesem Zweck diente eine photographische Registrierung der Fadenbewegung. Die Registriervorrichtung trug einen Film auf einer zylindrischen Trommel von 4,3 cm Durchmesser. Der Elektrometerfaden bestand aus Quarzglas. Er wurde im Vakuum durch verdampfendes Silber mit einer Silberoberfläche versehen. Durch geeignete Spannung des Fadens und hohe Feldstärken zwischen den Elektrometerschneiden ließ sich eine große Einstell-

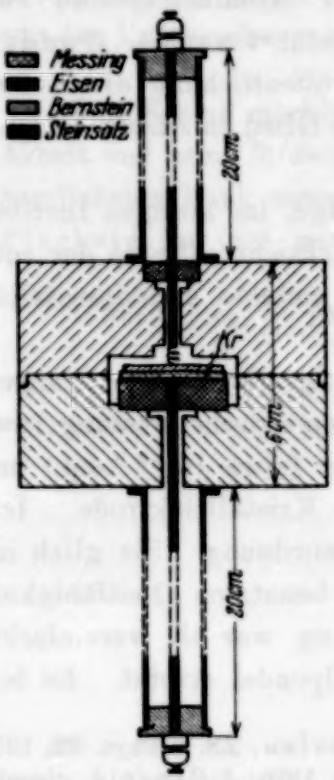


Fig. 2. Kristallhalter.

geschwindigkeit des Fadens erreichen. Alle Einzelheiten sind bereits früher von mir ausgiebig beschrieben. Ich verweise auf meine damalige Arbeit (l. c.).

Das Schaltungsschema ist aus der Figur 1 und der beigefügten Satzbeschriftung ersichtlich.

Die Einrichtung des Fallpendels ermöglichte die Strommessung nicht nur unmittelbar nach Anlegen der Elektrodenspannung vorzunehmen. Durch einen mit der Hand zu bedienenden Schalter konnte der Abstand zwischen Anlegen der Spannung und Messung beliebig lang gewählt werden.

Die zu untersuchenden Kristallplatten befanden sich in einem großen Kristallhalter. Seine Einrichtung geht aus Fig. 2 hervor. Die NaCl-Kristallplatten wurden stets durch natürliche Spaltflächen begrenzt. Ihre Silberelektroden wurden im Vakuum aufgedampft. Die seitliche Begrenzung der Kristallplatten bestand aus frischen Spaltflächen. Sie wurden

Tabelle 1. Verzeichnis der in der Arbeit untersuchten Kristalle.

Nr.	Zusammensetzung der Schmelze *	Fläche cm^2	Dicke mm	Datum der Herstellung	Hersteller
2a	(natürlich)	5,20	0,87	—	—
1	rein	3,85	0,75	vor einigen Monaten	Bauer
2	„	5,00	0,96		„
3	„	3,95	0,90		„
4	„	4,70	0,56		„
5	0,5 % (in Mol.) Cu	0,95	0,75	5. 2. 1929	Smakula
6		0,90	0,78		
7	1 % „ Cu	0,54	0,44	5. 2. 1929	„
8	0,1 % (gew.) Cu	1,30	0,81	5. 2. 1929	Forró
9	0,01 % „ Cu	0,62	0,68	15. 4. 1929	Smakula
11	0,1 % „ Pb	0,80	0,48	9. 4. 1929	„
12	0,05 % „ Cu	0,89	0,76	20. 4. 1929	„
16	0,02 % „ Tl	1,14	0,56	alter Kristall	—
17	0,1 % „ Cu	2,03	0,80	24. 4. 1929	—
18	0,01 % (in Mol.) Tl	1,23	0,49	1. 5. 1929	Goldhammer
20	0,05 % „ Tl	1,61	0,82	3. 5. 1929	„
21	0,1 % „ Tl	1,65	0,59	6. 5. 1929	„
22	1 % „ Cu	0,56	0,40	4. 3. 1929	Smakula
24	0,3 % „ Tl	0,55	0,90	9. 5. 1929	Goldhammer
25	0,1 % „ Tl	0,93	0,80	13. 5. 1929	„
26	0,5 % „ Tl	1,19	1,00	14. 5. 1929	„
28	rein	2,65	0,65	17. 5. 1929	„
29	„	1,42	0,70	19. 5. 1929	„
30	„	1,77	0,80	20. 5. 1929	„
31	„	1,59	0,64	20. 5. 1929	„
32	1 % (in Mol.) Tl	0,94	0,67	23. 5. 1929	„

* Die Kristalle wurden nach dem von Kyropoulos angegebenen Verfahren hergestellt; der wahre Gehalt an Fremdzusatz im Kristall ist kleiner als der hier angegebene Zusatz zur Schmelze (siehe W. Koch, ZS. f. Phys., erscheint demnächst)

jeweils unmittelbar vor Beginn des Versuchs hergestellt. Dies Verfahren gewährleistet eine Isolation auch ohne Schutzringe.

Der Kristallhalter befand sich innerhalb eines elektrischen Ofens. Bei der Konstruktion des Kristallhalters war für große Wärmekapazität gesorgt worden. Infolgedessen ließ sich die Temperatur während der Versuche auf einige $^1/_{10}{}^0$ konstant halten. Wie bei allen elektrometrischen Messungen waren selbstverständlich sämtliche Leitungen mit dem erforderlichen elektrostatischen Schutz versehen. Zum Schluß gebe ich in Tabelle 1 noch eine Zusammenstellung des gesamten von mir untersuchten Kristallmaterials, soweit es für die hier veröffentlichten Messungen benutzt worden ist.

1. Teil. Spannungsabhängigkeit des Stromes im NaCl und die Frage der Polarisation.

§ 3. Nachweis endlicher Einsatzwerte des Stromes. Bisher ist es im NaCl ebensowenig wie bei anderen isolierenden Kristallen, z. B. Quarz, gelungen, einen endlichen Einsatzwert des Stromes nach Anlegen der Spannung festzustellen. Man beobachtet stets einen jähen zeitlichen Abfall. Als Beispiel gebe ich die Fig. 3 nach Messungen meines Mitarbeiters Salessky. Diese ganze Erscheinung soll im Laufe dieser Mitteilung stets „Polarisation" genannt werden. Doch soll es sich dabei lediglich um einen kurzen Namen und keineswegs um eine Aussage über den Mechanismus des Vorganges handeln. Das vieldeutige Wort Polarisation soll also nur in formalem Sinne gebraucht werden.

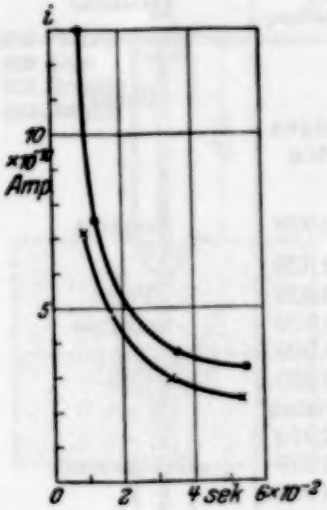


Fig. 3.
Zeitabhängigkeit des Einsatzstromes in Steinsalz nach Messungen von Salessky. 650 Volt, 80° C.

Die erste Frage war, ob sich diese „Polarisation" beseitigen und ein scharf definierter endlicher Einsatzwert des Stromes im NaCl erreichen läßt.

Nach Versuchen von Salessky* war bei höheren Temperaturen ein langsamerer zeitlicher Abfall der Ströme zu erwarten. Infolgedessen habe ich eine Reihe von NaCl-Kristallen bei Temperaturen von 120 bis 140° untersucht. Ich habe die Elektrometeraufladungen während kurzer Zeit-

* l. c.

abschnitte, $\Delta t = 0{,}11$ sec, in verschiedenem zeitlichen Abstand vom Anlegen der Spannung ($^1/_{1000}$ sec bis 15 min) beobachtet. Dabei habe ich zwischen den gemessenen Elektrizitätsmengen im Höchstfalle Abweichungen von 40 % beobachtet. Danach war offenbar der zeitliche Abfall des Stromes zwischen 120 und 140° um ein Vielfaches geringer als in dem oben in Fig. 3 abgedruckten Beispiel von Salessky. Weiterhin habe ich mir dann die Kristallstücke mit den größten Abweichungen der zu verschiedenen Zeiten gemessenen Elektrizitätsmenge herausgesucht, um an ihnen, also den an sich schwierigsten Versuchsobjekten, nach einem endlichen Einsatzwert des Stromes zu suchen.

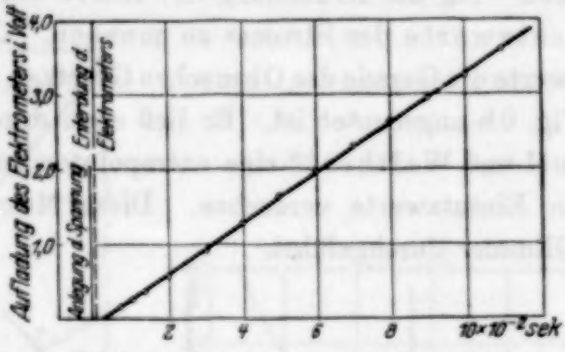


Fig. 4. Photographische Registrierung des Einsatzstromes. Na Cl-Kristall Nr. 2, 139,9° C, 420 Volt, Kapazität etwa 180 cm.

Die dafür erforderlichen Messungen wurden mit Hilfe der photographischen Registrierung ausgeführt. Die Fig. 4 zeigt die Auswertung einer solchen Registrierung. Man sieht die Elektrometeraufladung sehr weitgehend linear mit der Zeit zunehmen. Es liegen also innerhalb des Beobachtungsintervalls von insgesamt $11 \cdot 10^{-2}$ sec konstante Ströme vor. Die Gerade in Fig. 4 schneidet die Abszissenachse nicht im Nullpunkt, sondern im Zeitpunkt $t = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec. Dieser Zeitbetrag ist lediglich durch die Fadenträgheit des Elektrometers bedingt. Ich verweise abermals auf meine früher gemachten Zahlenangaben über die Einstelldauer des benutzten Elektrometers.

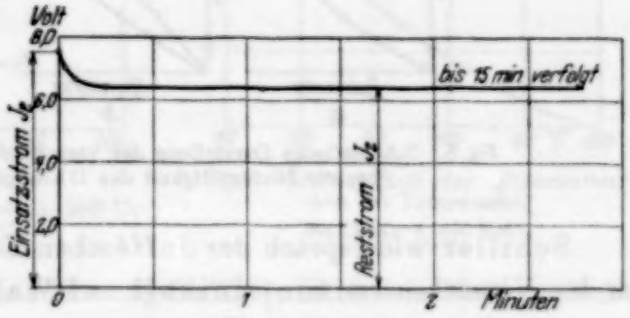


Fig. 5. Zeitliche Ausbildung der „Polarisation". Na Cl Nr. 2a, 420 Volt, 140,0° C, Kapazität etwa 240 cm. Die Ordinate gibt als Maß des Stromes die Elektrometeraufladung in 0,11 sec.

Nach Fig. 4 und zahlreichen analogen Messungen ist also für Beobachtungstemperaturen oberhalb 120° bei Na Cl-Kristallen ein endlicher Einsatzwert des Stromes erreicht. Ihm folgt dann weiterhin ein bald konstant werdender Dauerstrom. Man vergleiche Fig. 5.

§ 4. Spannungsabhängigkeit des Stromes. Im Besitz der endlichen Einsatzwerte der die NaCl-Kristalle durchfließenden Ströme konnte ich nunmehr die alte Streitfrage anfassen, ob für Kristalleitung das Ohmsche Gesetz gilt oder nicht. Alle bisherigen Messungen gaben ein starkes Aufbäumen des Stromes mit wachsender Spannung. Es ist schematisch in Fig. 6a dargestellt. Bei der Deutung dieses Tatbestandes standen sich bisher zwei Ansichten gegenüber. Nach der Auffassung Joffés* lag die Krümmung der Kurve lediglich an der Unmöglichkeit Einsatzwerte des Stromes zu messen. Joffé erwartete für die Einsatzwerte die Gerade des Ohmschen Gesetzes, wie sie mit den Buchstaben J_e in Fig. 6b angedeutet ist. Er ließ auch durch seine Mitarbeiter Sinjelnikoff und Walther** eine extrapolatorische Ermittlung der nicht meßbaren Einsatzwerte versuchen. Diese Messungen wurden an Glas und an Glimmer durchgeführt.

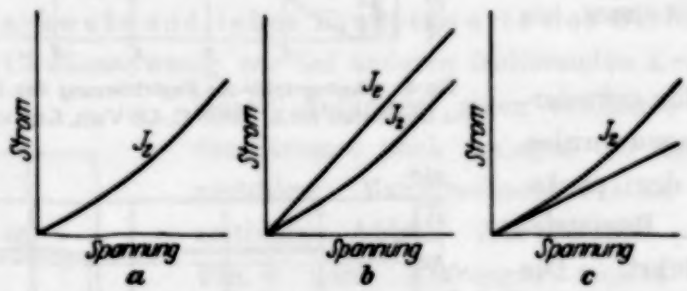


Fig. 6. Schematische Darstellung der verschiedenartigen Auffassungen über die Nichtgültigkeit des Ohmschen Gesetzes.

Schiller widersprach der Jofféschen Deutung. Er übte Kritik*** an den Versuchen von Sinjelnikoff und Walther, mit einer in der Tat gewagten Extrapolation die Einsatzwerte zu ermitteln. Nach Schillers Ansicht liegt die wahre Gerade des Ohmschen Gesetzes unterhalb der experimentell gemessenen Kurve, wie das in Fig 6c angedeutet ist. Nach Schillers Auffassung wird die Krümmung der Stromspannungskurve durch eine Überschreitung der Geraden des Ohmschen Gesetzes verursacht. Schiller war der Ansicht, daß beim Übergang zu hohen Spannungen die Zahl der verfügbaren Träger erhöht und somit das Ohmsche Gesetz überschritten wird.

Er verwies auf die analogen Verhältnisse bei Glas. Auch bei Glas gibt es nach den Messungen von Tank**** Ströme, die ohne Einsatzwert

* l. c., auch ZS. f. Phys. **48**, 288, 1928.
** K. Sinjelnikoff und A. Walther, ebenda **40**, 786, 1927.
*** H. Schiller, ebenda **42**, 246, 1927; **50**, 577, 1928.
**** F. Tank, Ann. d. Phys. **48**, 307, 1915.

zeitlich stark abfallen. Überdies hielt er es für unzulässig, derartig steile Stromabfälle, wie sie Fig. 3 als Beispiel gegeben hat, durch eine Polarisationsgegenspannung im Sinne Joffés zu deuten. Müßte doch eine Polarisation, definiert nach der Gleichung

$$P = \frac{J_e - J_2}{J_e} \qquad (1)$$

in dem oben genannten Beispiel Salesskys mindestens den Betrag von 97 % erreichen.

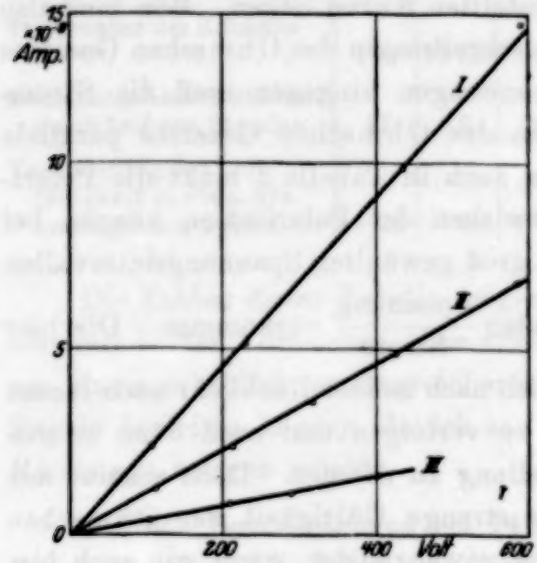


Fig. 7. Ohmsches Gesetz.
I NaCl Nr. 4, 185° C; II NaCl Nr. 3, 204° C;
III NaCl Nr. 2a 140° C.

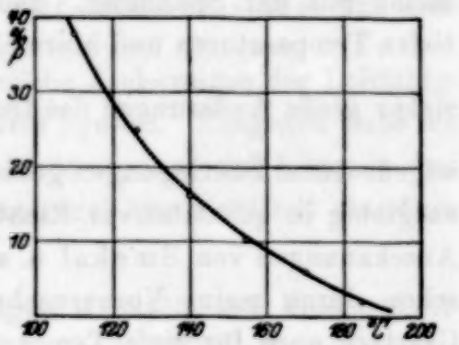


Fig. 8. Abhängigkeit der „Polarisation" von der Temperatur.
NaCl Nr. 4, 420 Volt.

Nachdem mir nun die direkte Messung der Einsatzströme im NaCl geglückt ist, konnte ich zu diesem Streit zwei neue experimentelle Tatsachen beibringen.

1. Für die direkt gemessenen Einsatzwerte des Stromes gilt in der Tat die Gerade des Ohmschen Gesetzes mit jeder wünschenswerten Genauigkeit. Ich gebe in Fig. 7 ein typisches Beispiel. Ich habe die Messungen bis zu 600 Volt durchgeführt.

2. Die Polarisation, rein formal nach obiger Gleichung (1) definiert, sinkt mit wachsender Spannung. Ich gebe ein Beispiel in Form einer kleinen Tabelle 2.

Tabelle 2.
Abhängigkeit der Polarisation P von der angelegten Spannung.
NaCl Nr. 4.

Spannung:		100 Volt	220 Volt	420 Volt	570 Volt
Polarisation P bei	140° C	28,5 %	22,5 %	16,5 %	—
	185° C	10,5 %	6,5 %	2 %	1 %

Auf Grund dieser beiden Tatsachen möchte ich mich dem Standpunkt Joffés anschließen. Nach meiner Ansicht liegt bei isolierenden Kristallen der Fall Fig. 6b vor. In Fig. 8 ist die starke Zunahme der Polarisation mit sinkender Temperatur bei konstanter Spannung dargestellt. Es ist kein Zweifel, daß diese Kurve extrapoliert auf die Beobachtungskurve von Salessky führen muß. Angesichts dieser starken Zunahme der Polarisation ist es verständlich, daß sich bei tiefen Temperaturen keine Einsatzwerte mehr beobachten lassen, sondern nur Punkte, die nur auf dem bereits abfallenden Aste der in Fig. 3 dargestellten Kurve liegen. Man muß also bei kleinen Spannungen starke Unterschreitungen des Ohmschen Gesetzes für J_2 bekommen. Bei höheren Spannungen hingegen muß die Stromspannungskurve in eine der Geraden des Ohmschen Gesetzes parallele Gerade (Fig. 6b) einmünden. Denn auch in Tabelle 2 sinkt die Polarisation mit der Spannung. Bei Mitwirken der Polarisation können bei tiefen Temperaturen und hinreichend groß gewählten Spannungsintervallen sicher große Änderungen des Quotienten $\frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}}$ vorkommen. Die hier angedeuteten Überlegungen gedenke ich nach meiner Rückkehr nach Kasan ausgiebig in quantitativer Richtung zu verfolgen und auch dann zu den Anschauungen von Smekal u. a. Stellung zu nehmen. Doch scheint mir schon durch meine Vorversuche die strenge Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes auch für tiefe Temperaturen gewährleistet, wenn wir auch bisher die Einsatzwerte noch nicht direkt experimentell zu messen vermögen.

2. Teil. Leitfähigkeit und Beschaffenheit der NaCl-Kristalle.

§ 5. Einfluß der Temperaturvorgeschichte auf die Leitfähigkeit der Kristalle. Der erste Teil der Arbeit hat zwei wesentliche experimentelle Ergebnisse gebracht.

1. Oberhalb von Temperaturen von 120° lassen sich für NaCl-Kristalle wohl definierte Einsatzwerte der Ströme messen.

2. Für diese Einsatzwerte gilt das Ohmsche Gesetz bis zu Spannungen von 600 Volt in aller Strenge.

Auf Grund dieser beiden Tatsachen habe ich mich nunmehr der Frage zuwenden können, welche Faktoren die „Leitfähigkeit“ der Kristalle im Sinne des Ohmschen Gesetzes bestimmen.

Als Erstes habe ich den Einfluß der Temperaturvorgeschichte untersucht.

Die Leitfähigkeit eines und desselben NaCl-Kristalls ist keineswegs nur eine Funktion der Temperatur. Sowohl natürliche wie synthetisch

hergestellte Kristalle, sowohl reine Kristalle wie solche mit Fremdionenzusatz zeigen, auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, keineswegs eine zeitlich konstante Leitfähigkeit. Die Tabelle 3 gibt einige Zahlenbeispiele. An die Kristalle war dabei, von den wenigen Sekunden der eigentlichen Messung abgesehen, keine Spannung gelegt.

Tabelle 3.

Kristall Nr.	2a	1	4	5	5	6	9	16	30
Temperatur des Kristalls in °C	140	124,8	140	140	204	140	204	140	140
Konstant gehalten während einer Zeit von Stunden	17	19	20	6	15	100	2,25	48	3
Veränderung der Leitfähigkeit in Proz. des anfänglichen Wertes .	+ 15	− 48	+ 23	− 33	+ 28	− 47	− 10	− 72	− 50

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit mit beiden Vorzeichen ohne erkennbares System. Hingegen habe ich aus einem erheblich umfangreicheren Beobachtungsmaterial folgende drei Regeln herleiten können, die ich aus Platzmangel hier nicht mit einzelnen Messungen belegen möchte.

1. Nach Beobachtungen bei 140° zeigen Kristalle mit kleiner Leitfähigkeit im allgemeinen einen zeitlichen Anstieg, Kristalle mit großer Leitfähigkeit immer einen zeitlichen Abfall ihrer Leitfähigkeit. Man gewinnt durchaus den Eindruck, daß die Leitfähigkeit sich im Sinne eines Temperaturgleichgewichts sehr langsam zeitlich einstellt.

2. Nach Beobachtungen bei 200° haben wir einen zeitlichen Abfall bzw. Anstieg der Leitfähigkeit, je nachdem ob dem zur Herstellung des Kristalls verwendeten Schmelzfluß wenig oder viel Fremdionen beigefügt waren.

3. Eine vorübergehende Erhitzung über die Meßtemperatur hinaus gibt nach Rückkehr zur früheren Temperatur immer höhere Leitfähigkeit, als sich sonst bei dieser Dauertemperatur einstellt. Wir haben hier die analoge Erscheinung wie bei dem „eingefrorenen Ionengleichgewicht“ im Quarz bei den Messungen von Joffé*.

Mit Vorbehalt möchte ich ergänzend hinzufügen, daß die zeitlichen Änderungen der Kristalleitfähigkeit bei den untersuchten Temperaturen

* A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

damit ein Minimum erreichen, wenn man dem Schmelzfluß den zur Erzielung optimaler Leitfähigkeit erforderlichen Fremdionenzusatz beifügt. Vgl. dazu § 7.

§ 6. Gruppeneinteilung der NaCl-Kristalle. Die starke Verschiedenheit der Leitfähigkeit unter scheinbar gleichen Bedingungen läßt zunächst weitere Untersuchungen feinerer Einzelheiten als aussichtslos erscheinen. Doch ist das keineswegs der Fall; man kann sich von der vorhandenen Inkonstanz weitgehend durch eine geschickte Gruppeneinteilung der Kristalle frei machen. Wir unterscheiden in Zukunft zwei Gruppen.

1. Natürliche Kristalle und gut getemperte alte synthetische.

2. Synthetische Kristalle, „rein" oder mit Fremdionenzusatz, meistens innerhalb der ersten 24 Stunden nach ihrer Herstellung untersucht, und zwar immer ohne Zwischenschaltung einer Wärmebehandlung.

Diese Gruppeneinteilung erscheint zunächst recht willkürlich. Sie stützt sich jedoch auf drei experimentell gefundene, die Gruppen scharf trennende Merkmale.

1. Die Leitfähigkeit der zweiten Gruppe ist um ein bis drei Zehnerpotenzen größer als die der ersten. Einige Beispiele sind in Form der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Spezifische Leitfähigkeit verschiedener NaCl-Kristalle bei 140° C (willkürliche Einheiten).

Kristall Nr.	4	2a	29	28	30	31	24
Zusammensetzung der Schmelze und Herstellungsbedingungen	Erste Gruppe		Zweite Gruppe				
			Flasche Nr. 1			Flasche Nr. 2	
	Alter getemperter Kristall	natürlicher Kristall	„rein", langsam abgekühlt	„rein", normal abgekühlt	„rein", rasch abgekühlt	„rein", normal abgekühlt	Zusatz z. Schmelzfluß 0,3 % in Mol. Tl. normal abgekühlt
Spezifische Leitfähigkeit	0,54	1,47	12	19	60	31	835

2. Im untersuchten Temperaturbereich von 140 bis 200° zeigen die Kristalle der zweiten Gruppe mit wenigen Ausnahmen keine Polarisation *. Die Einsatzströme zeigen gelegentlich geringfügige plötzliche Änderungen

* Von 26 von mir untersuchten Kristallen haben nur zwei bei 140° eine Polarisation von 7 bzw. 3,5 % gezeigt (440 Volt).

und nicht selten einen schwachen, kontinuierlichen zeitlichen Anstieg. Einige Zahlen finden sich in der Tabelle 5.

Tabelle 5.

$T = 140^0$ C, $V = 440$ Volt.

Kristall Nr.	11	25	20	24
Einsatzstrom . .	5,58	2,57	3,10	5,05
	5,49	2,58	3,11	5,06
	5,60	2,59	3,10	5,13
	5,57	2,59	3,13	5,13
Mittel	5,56	2,58	3,11	5,09
Reststrom	5,56	2,82	3,09	5,32
	5,55	2,87	3,09	5,23
	5,57	2,82	3,08	5,30
	5,58	2,89	3,08	5,20
Mittel	$5,56_5$	2,85	$3,08_5$	5,26
„Polarisation" . .	0 %	— 10 %	0,8 %	— 3,3 %

3. Beide Gruppen haben ganz verschiedene Temperaturabhängigkeiten. In Gruppe I ist der Temperaturkoeffizient für alle Kristalle praktisch der gleiche. Er stimmt mit dem von Joffé* angegebenen Werte überein. Bei den Kristallen der Gruppe II hingegen fällt der Temperaturkoeffizient unverkennbar mit wachsenden Absolutwerten der Leitfähigkeit. Zahlen siehe später in Tabellen 6 und 7.

§ 7. Kristalle mit verschiedenem Fremdionenzusatz. Ich habe in Tabelle 4 absichtlich Kristalle eingetragen, deren Schmelzen verschiedenen Flaschen — de Haëns garantiert reine Reagenzien mit Analysenschein — entnommen waren. Die Leitfähigkeiten verhalten sich wie 2 : 1. Das beruht auf verschiedenem Reinheitsgrad des Flascheninhalts. Die Flaschen waren zu verschiedenen Zeiten bezogen, und Schwankungen des Reinheitsgrades folgen auch aus dem verschiedenen Betrag der Ultraviolettdurchlässigkeit der aus ihnen gewonnenen Kristalle unterhalb 200 mμ.

Bei dieser Sachlage bin ich bald zu absichtlichen Fremdionenzusätzen übergegangen, wie sie hier im Institut dauernd für optische

Fig. 9. Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration des Fremdzusatzes zur Schmelze bei Na Cl-Kristallen. Schematisch.

* l. c.

Untersuchungen im Zusammenhang mit den Phosphoreszenz- und Dispersionsproblemen benutzt werden. Die Tabellen 6 und 7 geben zwei ausführlichere Meßreihen. Sie zeigen eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration. In graphischer Darstellung zeigt diese Abhängigkeit den in Fig. 9 skizzierten Verlauf. Bei einer Konzentration von 0,1 bis 0,3 Mol.-% tritt ein trotz erheblicher Streuung der Einzelwerte gesichertes Maximum auf. Die Fremdionen im NaCl-Gitter sind ohne Zweifel am Zustandekommen der Leitfähigkeit unterhalb von 200° ganz wesentlich beteiligt. Das scheint mir ein sehr wesentliches experimentelles Ergebnis.

Tabelle 6. Spezifische Leitfähigkeit und Temperatur. Verhalten von NaCl-Kristallen mit Tl^{I}-Zusatz. (Einheiten wie in Tabelle 4.)

Kristall Nr.	16	18	20	21	25	24	26	32
Konzentration von Tl^{I} in der Schmelze (% in Mol) . .	0,005	0,01	0,05	0,1	0,1	0,3	0,5	1,0
Spezifische Leitfähigkeit . .	43	46	79	54	222	835	319	51
Vervielfachung der Leitfähigkeit bei Erwärmung von 140 bis 170° C	13,6	8,6	7,9	8,5	7,4	6,4	6,8	—

Tabelle 7. Spezifische Leitfähigkeit und Temperatur. Verhalten von NaCl-Kristallen mit Cu^{I}-Zusatz. (Einheiten wie in Tabelle 4.)

Kristall Nr.	9	12	17	8	5	6	7	22
Konzentration von Cu^{I} in der Schmelze (% in Mol) . .	0,009	0,046	0,092	0,092	0,5	0,5	1,0	1,0
Spezifische Leitfähigkeit . .	13	25	112	306	34	37	16	19
Vervielfachung der Leitfähigkeit bei Erwärmung von 140 bis 170° C	13,7	10,7	7,4	6,4	7,3	—	—	8,4

§ 8. Zusammenfassung. 1. NaCl-Kristalle zeigen bei Temperaturen von 120 bis 200° scharf definierte Einsatzwerte der Ströme nach Herstellung der Spannung.

2. Für diese Einsatzwerte ist der Quotient $\frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}}$ bis zu 600 Volt konstant.

3. Die zeitliche Ausbildung der Polarisation und ihre Größe werden von der Temperatur und der benutzten Spannung bestimmt.

4. Für eine quantitative Behandlung der Leitfähigkeitserscheinungen hat man die Kristalle in zwei Gruppen zu teilen (§ 6):

a) Natürliche Kristalle und gut getemperte alte synthetische.

b) Synthetische Kristalle ohne oder mit absichtlichem Fremdionenzusatz, ohne zwischengeschaltete Wärmebehandlung.

5. Als Maß der Leitfähigkeit betrachtet erweisen sich die Einsatzströme der Kristalle in ihrer Größenordnung abhängig von der spurenweisen Anwesenheit von Fremdionen, wie sie bei der Herstellung der Alkalihalogenidphosphore in das Gitter eingebaut werden.

6. Die Vorgeschichte des Kristalles, insbesondere seine Wärmebehandlung, beeinflußt die Leitfähigkeit in ähnlichem Umfange wie die optischen Eigenschaften der Kristalle.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Pohl. Für die zahlreichen Ratschläge und sein stetes Interesse für die Arbeit möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen; ferner auch für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und dafür, daß er mir die Durchführung meiner Auslandsreise weitgehend erleichtert hat.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juni 1929.

Über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Juli 1929.)

Es wird versucht, die von Steubing entdeckte Auslöschung der Jodfluoreszenz durch starke Magnetfelder mit den neueren Erkenntnissen über Bandenspektren in Beziehung zu setzen. 1. Die von Franck und Grotrian versuchte Deutung der magnetischen Auslöschung legt die Annahme nahe, daß das Magnetfeld die Hauptintensität der Fluoreszenz ins Ultrarot verschiebt. Dies wird durch Aufnahmen im Ultrarot und durch Absorptionsbeobachtung widerlegt. 2. Die Druckempfindlichkeit des Effektes führt auf die Vermutung, daß das Magnetfeld die Fluoreszenz nicht auslöscht, sondern nur die Ausstrahlung bevorzugt in Richtungen lenkt, in denen im allgemeinen nicht beobachtet wird. Auch diese Vermutung wird durch Versuche widerlegt. 3. Aus den Versuchen ist zu schließen, daß es sich um eine Einwirkung des Magnetfeldes auf den angeregten Zustand handelt und daß die Einwirkung eine Zeit braucht, die mit der Lebensdauer vergleichbar ist.

Im Jahre 1913 entdeckte W. Steubing*, daß die sichtbare Jodfluoreszenz, angeregt von der grünen Quecksilberlinie oder von einer kontinuierlichen Lichtquelle, durch starke Magnetfelder erheblich geschwächt wird. Die Erscheinung wurde eingehend von Steubing, sowie auch von Wood und Ribaud** untersucht. Zur Deutung nahmen Franck und Grotrian*** — veranlaßt durch ähnliche Beobachtungen an Quecksilberbanden — an, daß das Magnetfeld einen Zerfall des angeregten Moleküls bewirkt und so die Fluoreszenz auslöscht. Im folgenden werden Beobachtungen mitgeteilt, deren Ziel war, die Erscheinung mit den neueren Erkenntnissen über Bandenspektren in Beziehung zu bringen. Die Beobachtungen führen im wesentlichen zu negativen Aussagen. Sie seien deshalb nur kurz mitgeteilt. Ausgeführt wurden die Versuche im Sommer 1927.

1. Untersuchung im Ultrarot. Der Ausgangspunkt der Versuche war die Hypothese von Franck und Grotrian, nach der im Magnetfeld die Anregungsenergie nicht in Strahlung, sondern stattdessen mit größerer Wahrscheinlichkeit in Dissoziationsarbeit und kinetische Energie umgesetzt wird. Die neueren Vorstellungen über Bandenstrahlung führen von selbst zu einer abgeänderten Fassung dieser Hypothese. Fig. 1 stellt die Kernschwingungsniveaus und die anschließenden Kontinua

---

* W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. (4) **58**, 55, 1919 und **64**, 673, 1921.

** R. W. Wood und G. Ribaud, Phil. Mag. **27**, 1009, 1914.

*** J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **6**, 35, 1921; vergleiche auch H. Niewodniczański, ebenda **55**, 676, 1929.

des Jodmoleküls dar für die beiden tiefsten Elektronenniveaus, mit denen die grün-gelb-roten Jodbanden verknüpft sind. Die Fluoreszenzanregung mit der grünen Quecksilberlinie stelle den Zustand a der Moleküle her. Normalerweise gehen die Moleküle unter Ausstrahlung der Resonanzserie in die Schwingungszustände n oder o oder p usw. des unteren Elektronenniveaus zurück. Der strahlungslose Zerfall dagegen wird im selben Schema durch den Übergang $a \rightarrow a'$ dargestellt; denn a' gehört dem unteren Elektronennivau an, ist jedoch mit ebensoviel Energie, Dissoziationsenergie und kinetischer Energie, beladen wie der angeregte Zustand a. Zwischen diesen äußersten Möglichkeiten der Kernschwingung des unteren Elektronenniveaus, n, o, p einerseits und a' andererseits, ist sehr wohl ein stetiger Übergang denkbar. Lediglich nach Stetigkeit sollte man also erwarten, daß mit zunehmendem Magnetfeld die Übergangswahrscheinlichkeit nicht plötzlich nach a' überspringt, sondern stattdessen sich zunächst in dem Sinne verschiebt, daß im Endzustand der Ausstrahlung immer höhere Niveaus auftreten, bis schließlich ein unendlich starkes Magnetfeld den wirklich strahlungslosen Überganz $a \rightarrow a'$ herbeiführt. Diese Ergänzung der ursprünglichen Hypothese führt also zu der Vermutung, daß die Fluoreszenz durch das Magnetfeld nicht eigentlich ausgelöscht, sondern nur aus dem üblichen Beobachtungsbereich ins Ultrarot, also in einen schwer zugänglichen Bereich, verschoben wird.

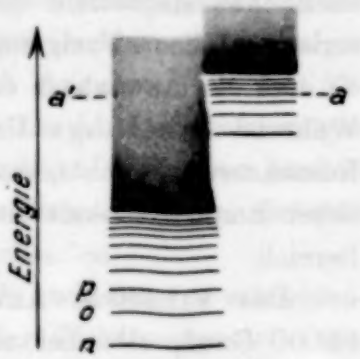


Fig. 1. Energiestufen des Jodmoleküls.

Gestützt wird diese Vermutung durch Intensitätsmessungen Steubings. Er fand im kurzwelligen Bereich, also im Grün, eine wirksamere Schwächung der Fluoreszenz durch das Magnetfeld als für die langen Wellen. In unserer Auffassung würde dies bedeuten, daß das kurzwellige Gebiet, nahe der anregenden Quecksilberlinie, nur Intensität nach langen Wellen abgibt, während im Gelb die Abwanderung der Intensität nach Rot hin teilweise kompensiert wird durch eine Zuwanderung vom Grün her.

Von vornherein wissen wir aus den Erfahrungen an Bandenspektren und ihrer theoretischen Deutung*, daß die Bandenreihe, die von einer bestimmten Kernschwingung des angeregten Zustandes ausgeht, sich nur über einen beschränkten, wenn auch nicht scharf begrenzten Schwingungsbereich des unteren Zustandes erstrecken kann, daß also irgendwo im Ultrarot die Intensität der Bandenreihe verschwinden muß.

* E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926, insbesondere Fig. 1.

Wenn sich deshalb nach der hier dargestellten Vermutung mit steigendem Magnetfeld die Intensität ins Ultrarot verschiebt, sollte sich dort das Anwachsen der Intensität nachweisen lassen, das die im Sichtbaren beobachtete Auslöschung kompensiert. Aussichtsreich erschien die Untersuchung vor allem, da frühere Arbeiten sogar von einem schroffen Abreißen der Jodfluoreszenz im Rot bei 7687 Å.-E. berichteten. Eine Verschiebung ins Ultrarot sollte also mit den neuen ultrarotempfindlichen Platten*, die für schwache Lichtquellen gut bis 8500 Å.-E. brauchbar sind, nachweisbar sein**.

Daß die ersten Aufnahmen mit den neuen Platten wider Erwarten auch ohne Magnetfeld eine kräftige Fortsetzung von Woods Resonanzserie ins Ultrarot zeigten, ist früher berichtet***. Zu untersuchen blieb, ob dort ein Anwachsen der Intensität mit dem Magnetfeld zu finden ist. Während Steubings Untersuchung bis zum 10. oder 11. Glied der Resonanzserie reichte, umfaßt die Ultrarotplatte die Serie mit hinlänglicher Empfindlichkeit bis zum 34. Glied, also einen wesentlich weiteren Bereich.

Das vermutete Anwachsen der Intensität tritt nicht ein. Bei 14000 Gauß, also bei einem Feld, in dem die sichtbare Fluoreszenz merklich, wenn auch noch nicht bedeutend, geschwächt wird, ist auch im Ultrarot bei 8400 Å.-E. eine deutliche Schwächung wahrnehmbar. Die Fluoreszenz wurde bei den Joddampfdrucken 0,2 und 0,03 mm aufgenommen. Wegen der Unempfindlichkeit der Ultrarotplatten waren Belichtungszeiten von 10 bzw. 15 Stunden erforderlich. Um jede unbeabsichtigte Veränderung der Anordnung unschädlich zu machen, wurden die Belichtungen mit bzw. ohne Magnetfeld, die nebeneinander auf derselben Platte aufzunehmen waren, regelmäßig in Abschnitten von wenigen Stunden abgewechselt. Daß die Kassettenverschiebung die Platte hin-

---

* M. L. Dundon, A. L. Schoen und R. M. Briggs, Journ. Opt. Soc. **12**, 397, 1926.

** Da die Platten nur bis 8500 empfindlich sind, beziehen sich die Beobachtungen nur auf die Frage, ob das Magnetfeld eine stetige Intensitätsverlagerung nach langen Wellen zu bewirkt, wie dies insbesondere durch Steubings Photometerkurven nahegelegt wird. Die andere Möglichkeit ist der experimentellen Prüfung nicht zugänglich, ob etwa ein von den sichtbaren Banden völlig losgelöster Zweig des gleichen Bandensystems existiert, dessen Intensität durch Einwirkung des Magnetfeldes auf Kosten des sichtbaren Zweiges verstärkt wird. Condons Theorie (Phys. Rev. **28**, 1182, 1926), nach der bei starker Kernschwingung zwei getrennte Übergangsbereiche auftreten, und die Potentialkurven des J_2-Moleküls lassen einen solchen Zweig in der Gegend 16000 Å.-E. erwarten.

*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **45**, 451, 1927.

länglich genau immer wieder auf dieselbe Stelle bringt, ist leicht zu erreichen, wenn mit breitem Spalt gearbeitet wird.

Trotz dieses Ergebnisses bleibt immerhin denkbar, daß die Intensitätszunahme sich erst im ferneren Ultrarot geltend macht. Dort kann aber die Fluoreszenz wegen der abnehmenden Plattenempfindlichkeit nicht mehr untersucht werden. Deshalb wurde das Ergebnis durch Absorptionsversuche geprüft. Wenn das Magnetfeld tatsächlich eine Verschiebung in der Übergangswahrscheinlichkeit von Kernschwingungsquanten hervorbringt, muß diese Wirkung sich ebenso wie im Fluoreszenzspektrum auch in der Intensitätsverteilung des Absorptionsspektrums geltend machen. Steubing hatte bereits festgestellt, daß die magnetische Schwächung der Fluoreszenz nicht daher rührt, daß das Jodmolekül im Magnetfeld weniger Lichtenergie absorbiert. Da er keine näheren Angaben über die Absorptionsbeobachtung macht, wurde geprüft, ob das Absorptionsvermögen seine spektrale Verteilung im Magnetfeld verändert. Und zwar handelt es sich nicht um die winzige Verschiebung eines Zeemaneffektes, vielmehr um das Intensitätsverhältnis der Jodabsorptionsbanden.

Ein Absorptionsrohr von 8 cm Länge wurde zwischen den schneidenförmig ausgebildeten Polschuhen eines Halbring-Elektromagnets einem Querfeld von 17000 Gauß ausgesetzt. Die Wirkung des Feldes auf die Banden wurde zunächst durch subjektive Beobachtung und sodann photographisch untersucht. Die Aufnahmen der intensiveren Absorptionsbanden im Grün wurden auch photometriert. Eine Schwierigkeit liegt darin, daß bei der geringen Rohrlänge die Absorptionsbanden nur schwach ausgebildet sind und daß deshalb der Druck nicht ganz auf den geringen Wert herabgesetzt werden kann, bei dem die magnetische Empfindlichkeit der Fluoreszenz besonders groß ist. Benutzt wurden Drucke von 0,2 und 0,09 mm. Bei den schwachen, undeutlich verlaufenden Banden ist vielleicht die unmittelbare Betrachtung der Platte noch empfindlicher als das Mikrophotometer.

Nirgends zeigte sich im Absorptionsspektrum eine Wirkung des Magnetfeldes. Dieser Absorptionsversuch bestätigt also das Ergebnis der Fluoreszenzuntersuchung im Ultrarot: Die Vermutung, nach der das Magnetfeld lediglich die Übergangswahrscheinlichkeit der Kernschwingung beeinflußt, also die Fluoreszenzbanden ins Ultrarot verschiebt und so der Beobachtung entzieht, ist unzutreffend.

2. Die Richtung der Ausstrahlung. Da der Absorptionsversuch zeigt, daß das Jodmolekül im Magnetfeld unvermindert Lichtenergie aufnimmt, wurde weiter nach dem Verbleib dieser Energie gesucht. Einen

Anhalt gibt die Entdeckung von Wood und Ribaud, nach der die Wirkung des Magnetfeldes auf die Fluoreszenz bei Erniedrigung des Druckes wesentlich verstärkt wird. Hoher Druck macht andererseits diese Wirkung völlig zunichte. Diese Beobachtung kann wohl auf eine Verwandtschaft mit der Polarisation von Fluoreszenzstrahlung hindeuten. Auch die Polarisation wird durch hohen Druck völlig zunichte gemacht*. Verständlich wird das durch die Annahme, daß die Atome oder Moleküle während der Lebensdauer des angeregten Zustandes durch Zusammenstöße aus ihrer Orientierung geworfen werden, die durch die Polarisation der Primärstrahlung bestimmt ist. Die Vermutung liegt nahe, daß die schwächende Wirkung des Magnetfeldes auf die Jodfluoreszenz mit einer Orientierung der Moleküle zusammenhängt, und zwar so, daß im Feld die Moleküle ihre Strahlung bevorzugt in eine Richtung schicken, in der nicht beobachtet wird. In den bisher ausgeführten Arbeiten ist in dem hier wesentlichen Punkt fast durchweg die gleiche Anordnung benutzt: das Licht senkrecht zum Magnetfeld und senkrecht auf beiden die Beobachtungsrichtung**. Zu fragen ist, ob vielleicht das Magnetfeld die Hauptintensität in eine andere Richtung lenkt und so die Schwächung nur vortäuscht.

Beobachtet wurde in Richtung der Kraftlinien durch die Bohrung der Polschuhe, sowie unter spitzem Winkel möglichst nahe der Richtung des anregenden Lichtes. Auch hierbei tritt immer die Schwächung der Fluoreszenz durch das Magnetfeld ein. Also besteht die Wirkung des Feldes nicht in einer Umlenkung des ausgestrahlten Lichtes.

3. Zur Deutung. Zum Schluß seien die positiven Folgerungen zusammengestellt. Unzweifelhaft wirkt das Magnetfeld auf das Jodmolekül während der Lebensdauer des angeregten Zustandes ein. Denn sonst könnte nicht das Absorptionsspektrum im Gegensatz zum Fluoreszenzspektrum unbeeinflußt vom Feld bleiben. Und sonst könnte nicht die auslöschende Wirkung des Feldes durch erhöhten Druck, also durch Zusammenstöße, wieder zunichte gemacht werden.

Weiter ist anzunehmen, daß diese Wirkung des Magnetfeldes auf den angeregten Zustand eine Zeit in Anspruch nimmt, die mit seiner Lebensdauer vergleichbar ist (im Gegensatz z. B. zur Zeemanaufspaltung

---

* P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl., S. 98. Berlin 1928.

** Steubing (Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919) erwähnt nur kurz, daß das Phänomen unabhängig von der Orientierung des Feldes ist, und auch Wood und Ribaud (Phil. Mag. **27**, 1017, 1914) berichten nur, daß sie in einem Versuch das Licht auch parallel den Kraftlinien in den fluoreszierenden Joddampf schickten.

von Atomen im starken Magnetfeld). Denn nur so wird verständlich, daß Zusammenstöße die Wirkung aufheben.

Eine weiter gehende, positive Aussage läßt sich wohl nicht den Versuchen entnehmen. Denkbar wäre etwa, daß die auslöschende Wirkung, die die Moleküle aufeinander durch Stöße zweiter Art ausüben, verstärkt wird, wenn das Magnetfeld die Moleküle orientiert*. Daß diese Auslöschung durch Stöße bei den üblichen Drucken bereits eine beträchtliche Rolle spielt, geht aus der Untersuchung von Wood und Speas** hervor, nach der oberhalb 18° C die Fluoreszenzintensität abnimmt, da die Auslöschung durch Stöße die Oberhand gewinnt über die Verstärkung, die durch Dichteerhöhung eintreten sollte.

Der Helmholtz-Gesellschaft schulde ich Dank für die Beschaffung der Quecksilberlampe.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Juli 1929.

---

* Eine Orientierung der Moleküle im Magnetfeld ist allerdings nur bei paramagnetischen Molekülen vermöge ihres magnetischen Momentes zu erwarten. Nun ist zwar der Joddampf diamagnetisch. Vielleicht aber macht sich hier geltend, daß das Jodmolekül nach einer Hypothese, die E. C. Kemble (Molecular Spectra in Gases, Washington 1926, S. 347) zur Deutung des Zeemaneffekts einführte, auch paramagnetische Eigenschaften besitzt, die jedoch bei der magnetischen Messung durch den Diamagnetismus überwogen werden.

** R. W. Wood und W. P. Speas, Phys. ZS. **15**, 317, 1914.

Über das photoelektrische Verhalten von Salzen*.

Von **Johannes Werner** in Münster i. W.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Die im Lichte der Quarz-Quecksilberlampe untersuchten Salze CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 zeigen übereinstimmend eine starke Abnahme der Empfindlichkeit mit der Zeit. Diese Abnahme der Empfindlichkeit ist eine Folge der Emission und hat ihre Ursache in einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen. Maßgebend für die Verarmung der Oberfläche und damit für die Abnahme der Empfindlichkeit ist das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit. Bei Unterbrechung der fallenden Emissionskurve durch Abblenden des Lichtes oder durch Anlegen einer verzögernden Spannung an das bestrahlte Salz tritt eine Erholung der Empfindlichkeit ein. Erholung im Dunkeln und Erholung im Lichte sind nicht miteinander identisch. Die Erholung im Lichte bei verzögernder Spannung kommt dadurch zustande, daß die bei der Emission eingetretene Verarmung der Oberfläche an Elektronen durch die weitere Abspaltung wieder ausgeglichen wird. Die Erholung im Dunkeln wird dadurch hervorgerufen, daß die von dem Lichte in tieferen Schichten abgespaltenen Elektronen während der Dunkelheit allmählich an die Oberfläche gelangen und sich dort ansammeln. Die Versuche haben Ähnlichkeit mit denen Robinsons an Metallen, werden jedoch anders als diese erklärt. — In Übereinstimmung mit neueren Versuchen an Metallen steigt die lichtelektrische Empfindlichkeit des CdJ_2 im Verlauf der Entgasung zunächst an, um nach Erreichen eines Maximums zu fallen und bei hinreichend weitgehender Entgasung dem Werte Null zuzustreben. Beladung der unempfindlich gewordenen Präparate mit trockenen Gasen ruft keine Erholung der Empfindlichkeit hervor. Als einzig wirksames Gas erweist sich Wasserdampf.

Einleitung.

Während die Frage nach der Existenz des Photoeffektes an den verschiedensten Substanzen geprüft worden ist, blieb das Studium besonderer Probleme auf diesem Gebiet auf die Metalle beschränkt. Die Gründe, welche die Forscher auf eine nähere Untersuchung der übrigen Stoffe fast ganz verzichten ließen, liegen auf der Hand. Dadurch nämlich, daß sich bei diesen den reinen lichtelektrischen Erscheinungen Nebenprozesse überlagern, wie photochemische Zersetzungen und Modifikationsänderungen, bei schlechten Leitern Rückstandsbildung usw., wird das Studium des Photoeffektes erschwert und unter Umständen unmöglich gemacht. Trotzdem ist eine Prüfung der in den letzten Jahren an Metallen studierten Probleme an anderen Substanzen erwünscht. Dies gab die Veranlassung zu der vorliegenden, auf Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt durchgeführten Untersuchung.

* Gekürzte Dissertation Münster i. W.

Die Versuchsanordnung.

Die in Fig. 1 im Schnitt dargestellte Photozelle F bestand aus einem zylindrischen Messinggefäß von 60 mm Durchmesser und 90 mm Höhe. Ein mit einer aufgekitteten Quarzplatte Q verschlossener Ansatz aus Messingrohr diente zum Einlaß der ultravioletten Strahlen. Die Einführung der zu bestrahlenden Kathode K ermöglichte ein Schliff I von 25 mm Weite, der durch einen mit weißem Siegellack abgedichteten Stopfen St aus Bernstein geschlossen war. Die Kathode bestand aus einer

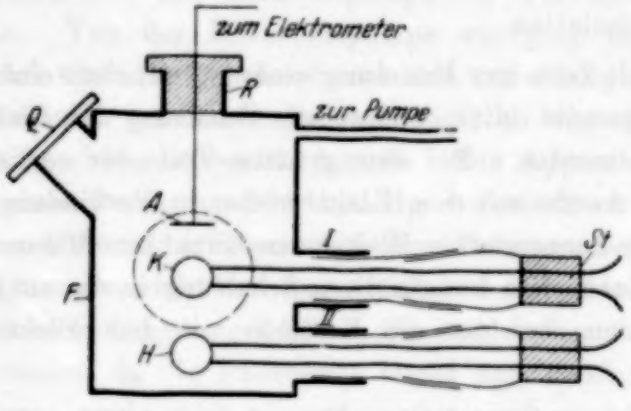


Fig. 1.

mit einem dünnen Platindraht umwickelten kreisrunden Glimmerplatte von 15 mm Durchmesser. Der Platindraht, dessen Enden an dicke Kupferdrähte angelötet waren, diente als Heizspirale* und zu gleicher Zeit zur Zuführung der Spannung.

Unterhalb des zur Einführung der Kathode dienenden Schliffes I befand sich ein zweiter Schliff II von ebenfalls 25 mm Weite. Dieser ermöglichte die Einführung einer Heizvorrichtung H, deren Zweck die Herstellung von Untersuchungspräparaten durch Vakuumsublimation war. Die Heizvorrichtung hatte eine zur Achse des Schliffes exzentrische Lage, durch die sie nach erfolgter Sublimation mittels einer Drehung von 180° bis nahe auf den Boden der Photozelle versenkt werden konnte. Eine Drehung der Kathode um 180° ermöglichte es, die auf der Heizvorrichtung zur Sublimation gebrachte Substanz auf der Belichtseite aufzufangen.

* Die Methode der Stromheizung wurde gewählt trotz der von Shenstone [Phil. Mag. (6) **45**, 918, 1923] aufgestellten Hypothese, daß der elektrische Strom das lichtelektrische Verhalten der Metalle, unabhängig von seiner Heizwirkung, direkt beeinflußt. Maßgebend für diese Wahl waren die Versuche von Dümpelmann und Hein (ZS. f. Phys. **22**, 368, 1924), die überzeugend nachweisen konnten, daß der Shenstoneeffekt nicht existiert.

Zwei in der Mitte der Zelle befindliche (in der Figur punktiert gezeichnete), einander gegenüberliegende Öffnungen, die mit aufgekitteten Glasscheiben versehen waren, dienten als Fenster und ermöglichten einen Einblick in das Innere des Versuchsraumes.

Über der Kathode, in 15 mm Entfernung, befand sich die Anode *A*, eine an einem Eisendraht befestigte kreisrunde Scheibe aus dünnem Eisenblech. Die Anode wurde durch ein nach unten sich erweiterndes Glasrohr gegen den Einfall des ultravioletten Lichtes geschützt. Ein Ring *R* von Bernstein, der luftdicht in einen Ansatz aus Messingrohr eingekittet war, sorgte für Isolation.

Während die Zelle zur Erzielung eines gründlichen elektrostatischen Schutzes stets geerdet blieb, konnte die Schaltung der Elektroden nach Bedarf geändert werden. Bei dem größten Teile der vorliegenden Versuche stand die Anode mit dem Elektrometer in Verbindung, so daß die von der Kathode ausgesandten Elektronen direkt zur Messung gelangten. Durch wenige Handgriffe konnte diese Schaltung in die entgegengesetzte verwandelt werden, bei der die Kathode mit dem Elektrometer verbunden war.

Zur Erzielung völlig gleicher Versuchsbedingungen, die ja für die Möglichkeit eines Vergleichs der bei den einzelnen Messungen erhaltenen Resultate Voraussetzung sind, wurde dafür gesorgt, daß Verschiedenheiten hinsichtlich der Größe der belichteten Fläche sowie des Abstandes der Kathode von der Lichtquelle ausgeschaltet wurden. Zu dem Zwecke wurden die ultravioletten Strahlen mit Hilfe eines geeigneten Blendensystems in Form eines scharf umrissenen Lichtflecks auf die Kathode geworfen. Gleiche Größe dieses Lichtflecks sowie gleicher Abstand der Kathode von der Lichtquelle wurde dadurch erreicht, daß bei ungeänderter Blendenstellung die Kathode stets wieder in dieselbe Lage zurückgebracht wurde, die sie beim Zentrieren der Blenden eingenommen hatte. Letzteres war, selbst bei Einführen neuer Glimmerplatten, nicht schwierig, da die Lage der Kathode gegenüber der Zelle durch den Schliff ein für allemal fest gegeben war und auch die Zelle stets in ihre alte Lage zurückgebracht werden konnte.

Im Laufe der Untersuchung wurde eine Abänderung der Photozelle vorgenommen. Diese wird an späterer Stelle besprochen werden.

Als Lichtquelle diente eine in einen Schutzkasten eingebaute Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, die aus der Akkumulatorenbatterie des Instituts gespeist wurde. Sie brannte bei 110 Volt mit 2,5 Amp. stunden-

lang konstant. Zur Kontrolle der Konstanz der Strahlung diente eine Argon-Rubidiumzelle mit Bronsonwiderstand, die durch eine zweite Öffnung des Schutzkastens bestrahlt werden konnte.

Zur Messung der Photoströme wurde ein Quadrantelektrometer von Dolezalek verwandt, dessen Empfindlichkeit rund 750 Skalenteile pro Volt betrug. Als Maß für die Stärke der Photoströme diente die Aufladung des Elektrometers in bestimmten Zeiten.

Zur Herstellung des Vakuums diente eine dreistufige Gaede-Diffusionspumpe aus Stahl, der die Gaede-Ölpumpe als Vorvakuumpumpe vorgeschaltet war. Von der Diffusionspumpe aus ging die Pumpleitung mittels Bleirohrs über ein Mac Leod und eine mit Phosphorpentoxyd beschickte Trockenzelle zum Untersuchungsraum, an den sie mittels eines Hg-Schliffes angeschlossen werden konnte. Die Apparatur konnte stets leicht bis auf einen Druck von 10^{-5} mm Hg evakuiert werden. Trotzdem wird man den Einwurf erheben, daß das Vakuum wegen der vielen Schliffe und Kittungen nicht den heute üblichen Anforderungen bei lichtelektrischen Untersuchungen genügte. Es wurde aber beschlossen, dies in Kauf zu nehmen, da die Photozelle leicht auseinanderzunehmen sein mußte. Letzteres erwies sich als notwendig, weil zunächst einmal festgestellt werden mußte, welche Stoffe sich zur Untersuchung eigneten, ferner, weil die Photozelle nach dem Erhitzen der Stoffe, wobei stets etwas verdampfte, gereinigt werden mußte. Zudem erschien es möglich, durch Erhitzen der Präparate Gas- und Fettschichten leicht zu entfernen. Die Resultate gaben auch keinerlei Anhaltspunkte, die auf einen Einfluß auf der Oberfläche adhärierender Gasschichten schließen lassen könnten. Die Untersuchung wird aber unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln der heutigen Vakuumtechnik wiederholt.

Die Temperatur des Platindrahtes wurde mit Hilfe der Methode der Widerstandsänderung bestimmt. Zu dem Zwecke war der in einem Paraffinbade geeichte Platindraht in eine Wheatstonesche Brücke eingeschaltet. Die aus der Widerstandsänderung an Hand der Eichkurve ermittelten Temperaturen wurden mittels verschiedener Salze von bekanntem Schmelzpunkt kontrolliert. Es ergab sich eine recht gute Übereinstimmung, so daß die Temperaturbestimmungen hinreichend genau gewesen sein dürften.

Wenngleich die Photoströme stets erst nach dem Abschalten des Heizstromes gemessen wurden, ergab sich doch vielfach die Notwendigkeit, die Elektronenemission während des Erhitzens nicht zu unterbrechen

(vgl. weiter unten). Damit die bei den Versuchen verwandte beschleunigende Spannung während des Erhitzens an der Kathode liegen bleiben konnte, war der gesamte Heizstromkreis, die Heizbatterie, die Wheatstonesche Brücke und die zum Regulieren des Heizstromes dienenden Widerstände, auf isolierten Platten aufgestellt.

Versuchsbeschreibung.

Vor Beginn des Versuchs wurde zunächst die Kathode eine halbe Stunde lang in konzentrierter Salpetersäure und darauf ebensolange in ständig erneuertem destillierten Wasser ausgekocht. Darauf wurden die Enden des Platindrahtes an die zur Zuführung des Heizstromes und der Spannung dienenden Kupferdrähte angelötet. Um ein Berühren der Kathode zu vermeiden, fand die Trocknung in einfacher Weise durch Einschalten in die Heizbatterie statt.

Nach Einführen der mit der zu untersuchenden Substanz bedeckten Kathode in die Zelle wurden die Pumpen und zugleich mit ihnen die Quecksilberlampe in Gang gesetzt. Während des Evakuierens wurde zunächst die Isolation der Leitung geprüft, das Elektrometer geeicht und die Wheatstonesche Brücke abgeglichen. Nach etwa 30 min fand eine über längere Zeit sich erstreckende Kontrolle der Konstanz der Strahlung statt. Schließlich wurde die Anordnung einer Prüfung auf Dunkeleffekte unterzogen. Letztere erwies sich als unumgänglich notwendig, da des öfteren, besonders im Sommer, elektrostatische Ladungen die Messungen erheblich erschwerten. Doch gelang es stets, durch Heizen mittels elektrischer Öfen den Feuchtigkeitsgehalt der Luft dermaßen zu verringern, daß nicht nur die Isolation sich als ganz vorzüglich erwies, sondern auch elektrostatische Einflüsse sich nicht mehr geltend machen konnten.

Mit den Messungen wurde erst begonnen, wenn die Prüfung des Vakuums einen Druck $< 10^{-4}$ mm Hg ergab. Nach Anlegen der beschleunigenden Spannung wurde zunächst durch Aufheben der Erdleitung das Elektrometer isoliert. Blieb dieses in Ruhe, so wurde das Blechvisier der Lampe hochgezogen und die Kathode bestrahlt. Die nunmehr einsetzende Wanderung der Skale gab ein Maß für die Stärke des Photostromes. Je nach der Größe des Ausschlages wurde nach 15, 30 oder 60 sec abgelesen, wenn möglich doppelt, um Ungenauigkeiten in der Ablesung zu eliminieren. Zwischen den einzelnen Ablesungen, die im allgemeinen in Abständen von 5 min vorgenommen wurden, blieb das Elektrometer geerdet.

Während der Versuchszeiten blieben die Pumpen dauernd in Betrieb. Das Vakuum wurde von Zeit zu Zeit wieder geprüft, ebenso die Spannung und die Konstanz der Strahlung.

Die Versuche.

Zur Untersuchung gelangten ausschließlich Salze. Da bei denselben nach den Arbeiten von Reboul*, Hughes** u. a. vielfach ein außerordentlich starker Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit der Zeit sich geltend macht, der den durch das Licht gebildeten Zersetzungsprodukten zuzuschreiben ist, durften nur solche Salze untersucht werden, die sich durch weitgehende photochemische Stabilität auszeichnen. Wie Vorversuche zeigten, genügten CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 allen Anforderungen; sie waren lichtelektrisch empfindlich und zeigten selbst nach stundenlangem Belichten keine Zunahme der Photoströme. CdJ_2 wurde sublimiert, gelöst oder geschmolzen, $PbCl_2$ gelöst und KNO_3 geschmolzen auf die Kathode gebracht.

§ 1. Die Abnahme der Photoströme mit der Zeit. Die bei einer beschleunigenden Spannung von — 40 Volt untersuchten Salze zeigten unter dem Einfluß der Bestrahlung eine starke Abnahme der Empfindlichkeit*** (vgl. Fig. 2). Da sich die untersuchten Salze qualitativ völlig gleich verhielten, seien im folgenden nur die Versuche mit sublimiertem CdJ_2 mitgeteilt. Auf den ersten Blick drängt sich der Gedanke auf, es handle sich bei der beobachteten Abnahme des Photostromes um die als „lichtelektrische Ermüdung“ **** bekannte Erscheinung. Berücksichtigt man jedoch, daß diese nur an frisch präparierten, d. h. von den adsorbierten Gasen befreiten Oberflächen zu beobachten ist, im vorliegenden Falle aber zwischen Herstellung und Untersuchung des Präparates wenigstens 1 bis $1^1/_2$ Stdn. liegen, so verliert dieser Gedanke an Wahrscheinlichkeit. Zudem ist die lichtelektrische Ermüdung nach Hallwachs**** unabhängig von der Bestrahlung; die hier beobachtete Abnahme des Photostromes aber kommt zweifellos erst mit der Belichtung zustande. Darauf deutet nicht nur das jähe Fallen des Photostromes in den ersten Minuten der Exposition hin,

---

* G. Reboul, C. R. **154**, 424, 1912.

** A. Ll. Hughes, Phil. Mag. (6) **24**, 380, 1912.

*** Hieraus folgt, daß die von Hughes [Phil. Mag. (6) **24**, 380, 1912] im Anschluß an seine Versuche, bei denen die Lichtelektrizität stets zunahm, aufgestellte Hypothese, daß die Metallsalze selbst lichtelektrisch unempfindlich seien, und daß der beobachtete Photoeffekt kolloidal ausgeschiedenem Metall zuzuschreiben sei, keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben kann.

**** Vgl. W. Hallwachs, Handb. d. Radiologie, Bd. III b, S. 399. Leipzig 1916.

sondern auch der folgende Versuch: Wurde während des Fallens der Emissionskurve für eine Zeitlang das Licht abgeblendet, so zeigte sich (Fig. 2, in der A die Ausschläge des Elektrometers in einer Minute bedeutet), daß der Photostrom während der Verdunkelungsperiode nicht weiter fiel, vielmehr wieder zu höheren Werten anstieg. Es kann also die hier beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes mit der lichtelektrischen Ermüdung nicht identisch sein.

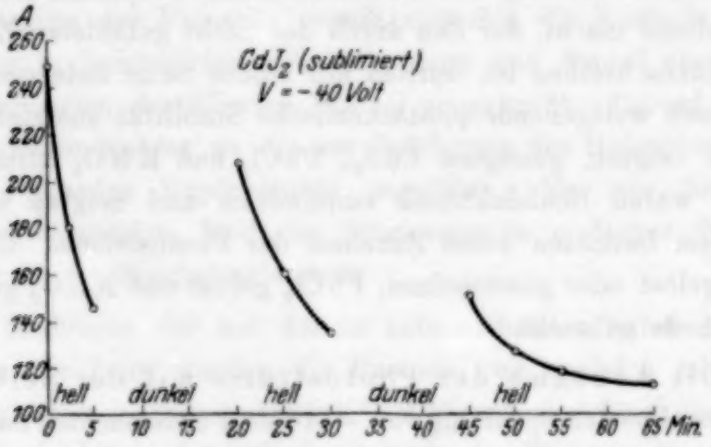


Fig. 2.

Die Tatsache, daß die Abnahme des Photostromes erst unter dem Einfluß der Bestrahlung zustande kommt, läßt zwei Möglichkeiten der Deutung zu. Entweder rührt das Fallen des Photostromes von dem Lichte selbst her — neben der Möglichkeit einer photochemischen Zersetzung, die einen lichtelektrisch weniger empfindlichen Körper entstehen läßt, käme eine Einwirkung des Lichtes auf das Kristallgitter und die darin gelösten Gase in Frage — oder aber von dem durch das Licht bewirkten Emissionsvorgang. Diese Frage läßt sich dadurch prüfen, daß während des Fallens der Kurve die Emission durch Anlegen einer verzögernden Spannung zeitweise verhindert wird. Ist nämlich das Licht selbst die Ursache der Empfindlichkeitsverminderung, so muß die Kurve während der Verhinderung der Emission weiter fallen. Rührt die Abnahme des Photostromes jedoch von dem Emissionsvorgang her, so darf ein weiteres Fallen der Kurve nicht eintreten. Derartige Versuche wurden an allen drei Salzen durchgeführt und ergaben übereinstimmend das aus Fig. 3 ersichtliche Resultat, daß während der Verhinderung der Emission die Kurve nicht weiter fiel, sondern ebenso, wie bei den vorhergehenden Versuchen während der Verdunkelungsperiode, wieder zu höheren Werten anstieg. Hieraus geht deutlich hervor, daß „das Licht selbst nicht

die Ursache der Abnahme des Photostromes sein kann, diese vielmehr in dem Emissionsvorgang zu suchen ist".

Behufs Aufklärung der Verhältnisse wurde untersucht, ob die während der Verdunkelungsperiode beobachtete Erholung von der an der Kathode liegenden Spannung beeinflußt wird. Zu dem Zwecke wurde das Salz

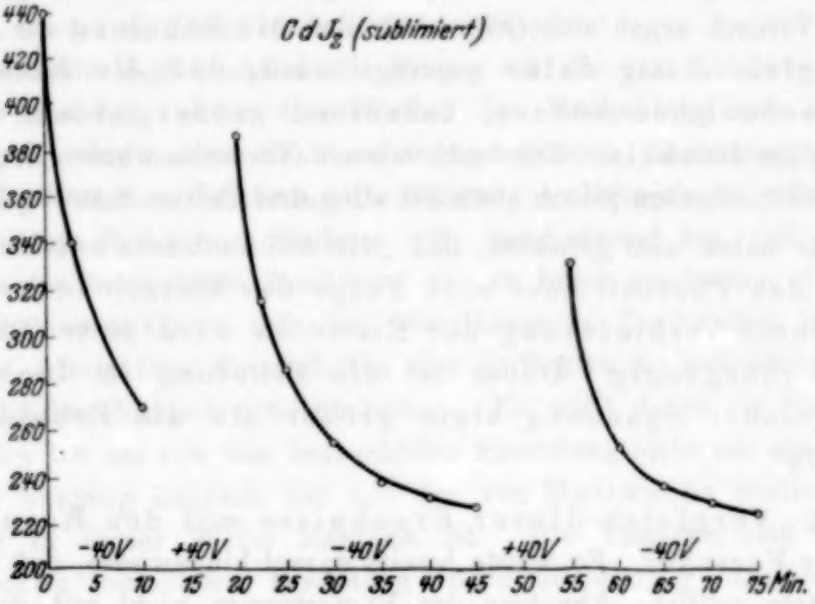


Fig. 3.

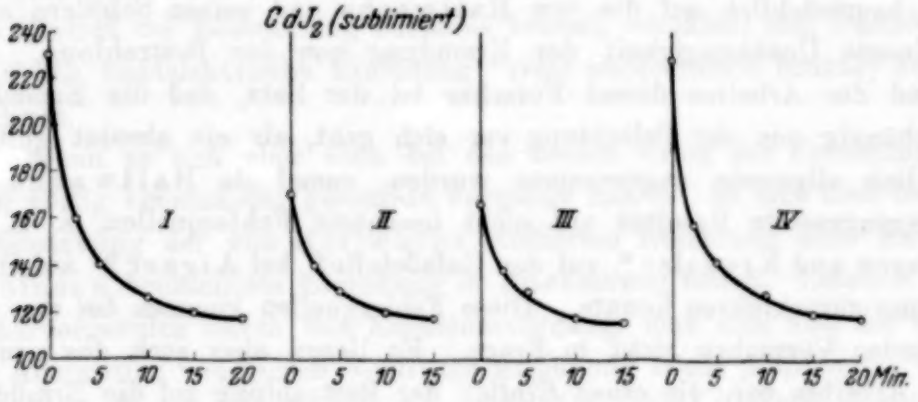


Fig. 4 I bis IV.

bei einer beschleunigenden Spannung von 40 Volt bis zum Gleichgewicht bestrahlt (Fig. 4 I). Darauf wurde für 15 min das Licht abgeblendet und anschließend die inzwischen eingetretene Erholung gemessen (Fig. 4 II). Nachdem das Salz wieder bis zum Gleichgewicht belichtet war, wurde derselbe Versuch wiederholt, jedoch während der Verdunkelung die angelegte Spannung kommutiert (Fig. 4 III). Es ergab sich bei allen Ver-

suchen das Resultat, daß die Erholung in beiden Fällen gleich groß war. Darauf wurde die Frage geprüft, ob die Erholung im Lichte bei verzögerndem Felde sich hinsichtlich ihrer Größe von der Erholung im Dunkeln unterscheidet. Zu dem Zwecke wurde dasselbe Salz wiederum bis zum Gleichgewicht bestrahlt und darauf 15 min lang die Emission durch Anlegung einer positiven Spannung von 40 Volt verhindert. Bei diesem Versuch ergab sich (Fig. 4IV), daß die Erholung im Lichte, wenn gleichzeitig dafür gesorgt wird, daß die Elektronen nicht entweichen können, bedeutend größer ist als die Erholung im Dunkeln. Die beschriebenen Versuche wurden des öfteren nachgeprüft, ergaben jedoch stets bei allen drei Salzen dasselbe Resultat.

Wir haben also gefunden, daß „die beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes eine Folge des Emissionsvorganges ist. Durch Verhinderung der Emission wird diese Abnahme wieder rückgängig. Dabei ist die Erholung im Lichte bei verzögernder Spannung stets größer als die Erholung im Dunkeln".

§ 2. Vergleich dieser Ergebnisse mit den Resultaten anderer Forscher. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die hier beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes nicht mit der lichtelektrischen Ermüdung identisch sein kann. Diese Feststellung gründete sich hauptsächlich auf die von Hallwachs und seinen Schülern nachgewiesene Unabhängigkeit der Ermüdung von der Bestrahlung. Auf Grund der Arbeiten dieser Forscher ist der Satz, daß die Ermüdung unabhängig von der Belichtung vor sich geht, als ein absolut gültiger ziemlich allgemein angenommen worden, zumal da Hallwachs das entgegengesetzte Resultat auf nicht beachtete Fehlerquellen, z. B. bei Buisson und Kreusler* auf den Gefäßeinfluß, bei Aigner** auf Ozonbildung zurückführen konnte. Diese Fehlerquellen kommen bei den vorliegenden Versuchen nicht in Frage. Es liegen aber auch aus neuerer Zeit Arbeiten vor, die einen Einfluß der Bestrahlung auf die Ermüdung feststellen. So beobachtete Robinson*** eine Ermüdung von Metallplatten unter dem Einfluß der Bestrahlung und darauffolgende Erholung im Dunkeln. Er konnte feststellen, daß die Ursache der Ermüdung nicht dem Lichte selbst, sondern der durch das Licht bewirkten Elektronen-

* Vgl. W. Hallwachs, Handb. d. Radiologie, Bd. III b, S. 399. Leipzig 1916.
** E. Ullmann, Ann. d. Phys. **32**, 1, 1910.
*** J. Robinson, Phil. Mag. (6) **23**, 255, 1912.

emission zuzuschreiben war. Die von Robinson untersuchten Zink- und Aluminiumfolien zeigten bei Bestrahlung keinerlei Empfindlichkeitsverminderung, wofern die Elektronenabgabe durch eine positive Spannung verhindert wurde. Wurden dagegen die Platten bei dem Potential 0 bestrahlt, so daß Elektronen emittiert wurden, so zeigte sich eine starke Ermüdung. Abblenden des Lichtes ließ den Photostrom in wenigen Minuten wieder zu seiner alten Höhe ansteigen.

Es erhebt sich zunächst die Frage, wie die von Robinson beobachtete Ermüdung unter dem Einfluß der Bestrahlung mit der von Hallwachs und seinen Schülern nachgewiesenen Unabhängigkeit der Ermüdung von der Belichtung in Einklang zu bringen ist. Zu dieser Frage nimmt Robinson Stellung. Er weist darauf hin, daß die von Hallwachs beobachtete Ermüdung nur an frisch geschabten, d. h. von den adsorbierten Gasen befreiten Oberflächen in Erscheinung tritt, die von ihm untersuchten Metallplatten aber zu Beginn der Belichtung bereits einen stabilen Zustand erreicht hatten. Er wirft daher die Frage auf, ob es sich bei der von ihm beobachteten Ermüdung nicht um einen völlig anderen Vorgang handelt, der mit der von Hallwachs studierten Ermüdung in keiner Weise identisch ist. Die Tatsache, daß die von Hallwachs beobachtete Ermüdung völlig unabhängig vom Lichte vor sich geht und lediglich eine Funktion der seit der Reinigung der Platten verstrichenen Zeit ist, die von ihm beobachtete Ermüdung aber erst unter dem Einfluß der Bestrahlung zustande kommt, veranlaßt ihn, letztere als „wirklich lichtelektrische Ermüdung" (real photoelectric fatigue) zu bezeichnen.

Wenn es sich aber auch bei den beiden Arten der Ermüdung um zwei völlig voneinander getrennte Vorgänge handelt, so muß doch bei der Untersuchung der von Hallwachs studierten Ermüdung auch die von Robinson beobachtete Ermüdung in Erscheinung treten. Letztere wird ja hervorgerufen durch den Emissionsvorgang, muß sich also der durch die Adsorption von Gasen bewirkten Ermüdung frisch präparierter Oberflächen überlagern, sobald diese bestrahlt, d. h. sobald Elektronen emittiert werden. Es erscheint daher eigenartig, daß Hallwachs beim Studium der von ihm beobachteten Ermüdung nie diesen Einfluß der Elektronenemission wahrgenommen hat. Ob diese bei diesen Versuchen so wenig in Erscheinung trat, daß sie die Messungen nicht merkbar beeinflußte, oder aber, ob sie bei Atmosphärendruck — Robinson arbeitete im Vakuum, Hallwachs bei Atmosphärendruck — weniger deutlich zutage tritt, läßt sich, bevor neue Beobachtungen vorliegen, nicht beurteilen.

Ferner haben einen Einfluß der Bestrahlung auf die Ermüdung M. Ernst* sowie R. Dümpelmann und W. Hein** nachgewiesen. Frl. Ernst stellte fest, daß Metallplatten, die künstlich mit Gasen beladen waren, unter dem Einfluß der Bestrahlung ermüdeten, sich jedoch im Dunkeln wieder erholten. Anschließend an diese Versuche beobachteten Dümpelmann und Hein dieselbe Erscheinung an Metallplatten, bei denen eine Beladung mit Gasen nicht erfolgt war***. Die Versuchsbedingungen (Fernhaltung von Fettdämpfen usw.) sind allerdings in beiden Arbeiten nicht einwandfrei.

Es zeigt sich somit, daß auch bei den Metallen eine Ermüdung als Folge der Elektronenemission eintritt, eine Ermüdung, die sich der von Hallwachs studierten Ermüdung überlagert.

§ 3. Hypothesen zur Erklärung der Abnahme der Photoströme bei der Emission von Elektronen und Prüfung derselben. Es liegt die Annahme nahe, daß die zeitliche Änderung des Photostromes auf eine Polarisation der Oberfläche zurückzuführen ist. Daß derartige Polarisationen an Kristallen möglich sind und bei entsprechenden Spannungen sogar enorme Werte erreichen können, haben Joffé**** und Röntgen am Kalkspat und Quarz gezeigt. Da indessen die Abnahme des Photostromes unter dem Einfluß der Emission nicht nur bei den Salzen, sondern auch bei den Metallen zutage tritt, so kann sie nur auf einem Vorgang beruhen, der bei Metallen und Salzen in gleicher Weise möglich ist. Sie läßt daher von vornherein nur solche Hypothesen zu, die dieser Tatsache gerecht werden. Diese Erkenntnis schließt eine Polarisation als Ursache der beobachteten Erscheinung von vornherein aus†.

Eine Deutung der Erscheinung geben Pohl und Pringsheim††. Sie machen die Annahme, daß sich der von Hallwachs beobachteten irreversiblen Ermüdung eine weitere reversible Ermüdung überlagert. Sie

---

* M. Ernst, ZS. f. wiss. Phot. **17**, 35 u. 68, 1918.

** R. Dümpelmann und W. Hein, ZS. f. Phys. **22**, 368, 1924.

*** Dümpelmann und Hein führen die Abnahme der Empfindlichkeit auf das Licht zurück, doch kann es nach den Ergebnissen von Robinson keinem Zweifel unterliegen, daß nicht das Licht, sondern die Emission die Ursache der Abnahme ist.

**** A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

† Direkte Versuche bewiesen, daß eine Polarisation wie beim Quarz und Kalkspat nicht auftrat, was auch wegen der verhältnismäßig guten Leitfähigkeit des CdJ_2 wahrscheinlich war.

†† R. Pohl und P. Pringsheim, „Die lichtelektrischen Erscheinungen", Sammlung Vieweg, Heft 1, S. 80. Braunschweig 1914.

führen die letztere darauf zurück, daß die adsorbierten Gasschichten, die ja nach Hallwachs die Ursache der Ermüdung bilden, durch die die Ermüdung verursachende Absorption der Elektronen Veranlassung zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht geben. Die Bestätigung dieser Annahme gibt, worauf Pohl und Pringsheim allerdings nicht hinweisen, die Arbeit Robinsons. Umgekehrt läßt sich naturgemäß die von Robinson und auch in der vorliegenden Arbeit beobachtete Erscheinung durch diese Annahme deuten. Pohl und Pringsheim beschreiben die Ausbildung dieser elektrischen Doppelschicht folgendermaßen: „Durch die vom Lichte ausgelösten Elektronen, die in der Gashaut stecken bleiben, und durch die diesen entsprechenden spiegelbildlichen positiven Ladungen müssen im Innern des Metalls Doppelschichten gebildet werden, deren Feld so gerichtet ist, daß es den Elektronen den Austritt in den Gasraum weiterhin erschwert, also im Sinne der Ermüdung wirkt. Die Bremswirkung dieses elektrischen Feldes muß aber im Gegensatz zu der primären, der Gashaut, von der Belichtung abhängig sein, mit deren Dauer zunehmen und im Dunkeln infolge des allmählichen Ausgleichs durch Leitung wieder abklingen, ganz ähnlich den Vorgängen, wie sie an Isolatoroberflächen stets auftreten müssen. Danach ist also über die irreversible Ermüdung, die aus der Bildung der Gashaut erfolgt, noch eine weitere Ermüdung überlagert, die nur bei Belichtung auftritt und von der sich das Metall im Dunkeln erholt".

Außer an die Wirkung einer derartigen elektrischen Doppelschicht wäre an die der im Innern der Substanz gelösten Gase zu denken. Dabei könnte diese Wirkung der Gase eine doppelte sein.

1. Auf die Wirkung der gelösten Gase stützt sich zunächst die von Robinson im Anschluß an seine Versuche aufgestellte Hypothese. Diese sucht die Erscheinung auf Grund der von Hallwachs als Ursache der Ermüdung nachgewiesenen Absorption der Elektronen seitens der adsorbierten Gase folgendermaßen zu deuten: Indem die aus dem Innern des Metalls herausgeschleuderten Elektronen Gasmoleküle mit an die Oberfläche bringen, wird die dort adsorbierte Gasschicht verstärkt. Die Folge davon ist eine Steigerung der Elektronenabsorption und damit ein weiteres Fallen des Photostromes. Werden die Elektronen jedoch durch ein verzögerndes Feld am Verlassen des Metalls gehindert, so dringen keine Gase an die Oberfläche, und der lichtelektrische Strom fällt nicht. Die Erholung im Dunkeln kommt dadurch zustande, daß die von den Elektronen an die Oberfläche mitgebrachten Gasmoleküle während der Verdunkelungsperiode entweder in das Metall zurückdiffundieren oder aber

in das Vakuum entweichen. Die Frage, warum die von den Elektronen an die Oberfläche mitgebrachten Gasmoleküle nicht sofort von der Oberfläche entweichen, anstatt sich dort anzusammeln, beantwortet Robinson durch die Annahme einer elektrischen Oberflächenschicht.

2. Die zweite Hypothese, die sich auf die Wirkung der im Innern der Substanz gelösten Gase stützt, ergibt sich aus einer Kombination der von Robinson gemachten Annahme mit der Deutung, die Dümpelmann und Hein ihren Beobachtungen geben. Diese Hypothese lautet folgendermaßen: Durch die aus dem Metall emittierten Elektronen werden Gasmoleküle mit an die Oberfläche gebracht, durch die der Gasgehalt des Metalls verringert wird. Diese Verringerung des inneren Gasgehaltes zieht eine Verminderung der Empfindlichkeit nach sich. Während der Dunkelheit wird die Verringerung des Gasgehaltes durch Nachdiffusion von Gasen aus dem Innern der Substanz kompensiert, d. h. der lichtelektrische Effekt erholt sich. Wird die Emission der Elektronen durch ein verzögerndes Feld verhindert, so werden keine Gasmoleküle zum Entweichen gebracht, d. h. der lichtelektrische Strom bleibt konstant.

Im folgenden habe ich versucht, diese Hypothesen zu prüfen. Eine Prüfung der von Pohl und Pringsheim versuchten Deutung der Erscheinungen ließe sich nur dann ermöglichen, wenn es gelänge, die Oberfläche des zur Untersuchung gelangenden Salzes von den adsorbierten Gasen ganz zu befreien und, was noch weit wichtiger ist, für die Dauer des Versuches völlig frei zu halten. Ergäbe die Untersuchung dieser von adsorbierten Gasschichten freien Oberfläche keine Empfindlichkeitsverminderung mehr, so wäre dieses ein Beweis für die Richtigkeit der Hypothese. Da es aber völlig unmöglich ist, die Adsorption von Gasen zu verhindern, selbst im höchsten Vakuum, so dürfte ein derartiger Versuch von vornherein zum Mißlingen verurteilt sein.

Die experimentelle Prüfung der Hypothesen, die sich auf die Wirkung der gelösten Gase stützen, kommt darauf hinaus, festzustellen, ob die beobachteten Erscheinungen auch an Präparaten zutage treten, die nur ein Minimum gelösten Gases enthalten. Zu dem Zwecke müssen die Präparate so weit entgast werden, daß der Gasgehalt wohl noch zum Zustandekommen des Photoeffektes ausreicht, jedoch ein Mitbringen von Gasmolekülen an die Oberfläche unmöglich ist. Die experimentelle Prüfung der erwähnten Hypothesen kommt also auf denselben Versuch hinaus, nämlich das Präparat möglichst gasfrei zu machen.

Um möglichst gasfreie Oberflächen herzustellen, wurde das Salz, im vorliegenden Falle CdJ_2, im Vakuum sublimiert. Hierbei wurde nicht

nur sehr großes Gewicht auf die Güte des Vakuums, sondern auch auf die Herstellung möglichst dünner Oberflächen gerichtet. Sofort nach erfolgter Sublimation fand die Untersuchung statt, wie üblich, bei einer beschleunigenden Spannung von 40 Volt.

Das Ergebnis war bei allen Versuchen negativ. Wohl waren die Photoströme selbst bedeutend kleiner, was ohne Zweifel auf die Verringerung des Gasgehaltes zurückzuführen ist (vgl. § 11), jedoch traten die beobachteten Erscheinungen in ihrer alten Form und Größe zutage. Mit Rücksicht auf die völlige Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit den früheren Beobachtungen kann von einer Darstellung desselben Abstand genommen werden.

Auch eine weitere Entgasung, die dadurch vorgenommen wurde, daß die durch Sublimation gewonnenen Präparate im Vakuum längere Zeit erhitzt wurden, ergab dasselbe Resultat.

Dies Ergebnis der Versuche spricht zwar nicht für die oben diskutierten Hypothesen, kann sie aber auch nicht widerlegen, da die Präparate sicher noch Gase enthielten, auf welche man die Erscheinungen zurückführen kann.

Daß die oben diskutierten Hypothesen die beobachteten Erscheinungen jedoch nicht erklären können, zeigten die folgenden Versuche. An Stelle der beschleunigenden Spannung von — 40 Volt wurden kleine Spannungen bis 0 Volt angelegt. Dabei ergab sich, daß der Photostrom sich zeitlich kaum änderte. Die Abnahme des Photostromes ist also eine Funktion der Spannung, die aufzuklären die nächste Aufgabe war. (Weitere Beweise, daß die Gashypothesen nicht haltbar sind, siehe § 6 und 11.)

§ 4. Umbau der Photozelle. Da es möglich schien, daß ein Teil der bisher erhaltenen Resultate auf Fehler der Apparatur — Abgabe von Elektronen seitens der Anode und der Wandungen durch von dem Salz diffus zerstreutes Licht, die beim Aufprall das Salz verändern usw. — zurückzuführen sei, wurde die Apparatur hierauf geprüft und zu gleicher Zeit umgebaut.

Um zunächst die Abgabe von Elektronen seitens der Wandungen möglichst zu verkleinern, wurden die Dimensionen der Zelle viel größer gewählt. (Durchmesser 110 mm, Höhe 140 mm.) Ferner wurde des ganze Innere mit einem dünnen matten Eisenblech (Hochfrequenzblech) ausgekleidet, das, wie Versuche zeigten, sehr wenig lichtelektrisch empfindlich war.

Um auch von einer Elektronenabgabe seitens der Anode unabhängig zu sein, wurde das bislang für diese verwandte blanke Eisenblech ebenfalls

durch Hochfrequenzblech ersetzt. Außerdem wurde der Elektrodenabstand von 15 auf 30 mm vergrößert.

Zu diesen Änderungen gesellte sich noch eine weitere, die durch die Verdoppelung des Elektrodenabstandes bedingt wurde. Da nämlich infolge der hierdurch hervorgerufenen Verkleinerung des Emissionswinkels und weiterhin durch die hierdurch hervorgerufene Verminderung des Potentialgefälles die Photoströme auf ein vielfach nicht mehr zu messendes Minimum herabsanken, mußte für eine Vergrößerung derselben Sorge getragen werden. Zu dem Zwecke wurde das Blendensystem durch ein kombiniertes System aus Quarzlinsen ersetzt, wodurch die Intensität des auffallenden Lichtes bedeutend gesteigert wurde und die Photoströme ihre alte Größe wieder erreichten.

Die Ergebnisse mit der neuen Zelle waren im wesentlichen die gleichen wie vorher, weswegen von einer Wiedergabe abgesehen werden kann. Sie beweisen, daß die früheren Resultate durch Fehlerquellen nicht wesentlich gefälscht waren.

§ 5. Nachweis, daß die Erholung im Licht bei verzögerndem Feld einem Maximalwert zustrebt. Um vergleichbare Werte zu erhalten, mußte das Salz die gleiche Anfangsempfindlichkeit zeigen. Es fragte sich, ob dies durch Belichten bei einem verzögernden Feld zu erreichen war, d. h. ob es sich unter diesen Umständen stets in gleicher Weise erholte oder ob die Erholung von der Dauer der Belichtung abhing.

Die diesbezüglichen Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Das frisch in die Zelle eingeführte Präparat wurde unter den üblichen Versuchsbedingungen bis zum Gleichgewicht bestrahlt. Nach Erreichen des Gleichgewichtswertes wurde die Spannung kommutiert und nach einer 10 min langen Erholungsperiode die Empfindlichkeit gemessen. Sofort nach dieser Messung wurde wiederum die Spannung kommutiert, die Empfindlichkeit jedoch erst nach einer 20 min langen Erholungsperiode gemessen. Bei allen Versuchen dieser Art ergab sich, daß der Photostrom bei Licht und verzögerndem Felde bereits nach 10 min einen Maximalwert erreicht hatte, der durch eine längere Dauer der Erholungsperiode nicht mehr gesteigert werden konnte. Dieser Maximalwert war in allen Fällen gleich dem des noch nicht bestrahlten Präparates*. Diese Versuche zeigen, daß es

* Daß bei dem in § 1 (vgl. Fig. 3) beschriebenen Versuch der Photostrom nach einer 10 min langen Erholungsperiode bei Licht und verzögernder Spannung seinen Anfangswert noch nicht wieder erreicht hat, hat seine Ursache in der zu geringen Lichtstärke.

möglich ist, ein und dasselbe Präparat stets wieder zu benutzen. Es braucht ja nach erfolgter Emission und dadurch hervorgerufener Abnahme der Empfindlichkeit das Salz nur bei einer verzögernden Spannung 10 min lang bestrahlt zu werden, um seine ursprüngliche Empfindlichkeit wieder zu erhalten.

§ 6. Einfluß der Spannung und der Lichtstärke auf die zeitliche Abnahme des Photostromes. Nach den beschriebenen Versuchen wandte sich die Aufmerksamkeit wieder der Frage zu, ob die Empfindlichkeit des Salzes bei einer Bestrahlung ohne beschleunigende Spannung wirklich nicht merklich abnimmt. Alle zur Prüfung dieser Frage angestellten Versuche, bei denen die Kathode zur Verhinderung positiver Aufladung und einer dadurch bedingten Empfindlichkeitsverminderung geerdet blieb, ergaben ausnahmslos eine Abnahme des Photostromes von verschwindend kleinem Betrage. (Siehe Fig. 5, in der Kurve I die Abnahme des Photostromes bei — 40 Volt, Kurve II die bei 0 Volt wiedergibt.)

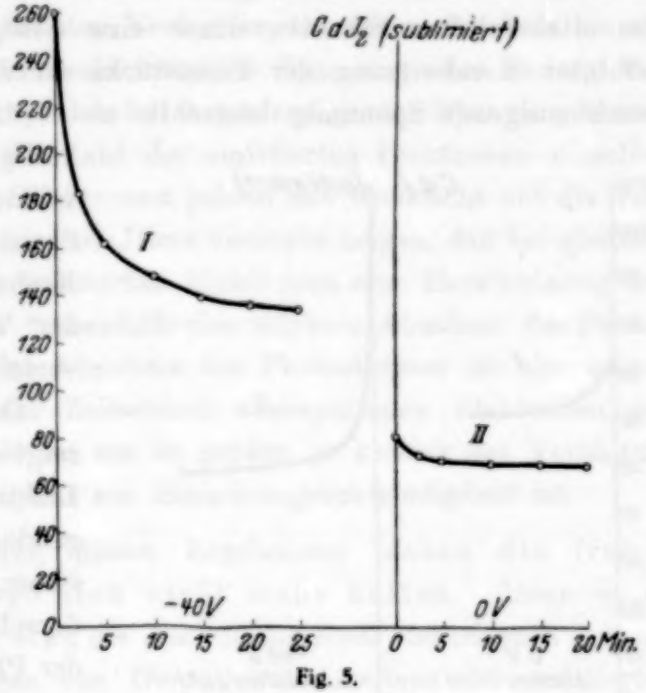


Fig. 5.

Die Tatsache, daß bei Verminderung der angelegten Spannung die Abnahme des Photostromes außerordentlich herabgedrückt wird, legt die Annahme nahe, daß die Abnahme von der Stärke des Photostromes, d. h. von der Zahl der in der Zeiteinheit emittierten Elektronen abhängig ist. Um jedoch sicher zu gehen, daß wirklich die durch die Veränderung der Spannung variierte Stärke des Photostromes für die Verschiedenheit hinsichtlich der Abnahme desselben verantwortlich zu machen ist, wurde untersucht, ob dieselben Verhältnisse zutage treten, wenn der Photostrom nicht, wie bislang, bei gleicher Lichtstärke durch Veränderung der Spannung, sondern bei gleicher Spannung durch Veränderung der Lichtstärke variiert wird.

Diese Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Das frisch in die Zelle eingeführte Präparat wurde zunächst bei der üblichen Lichtstärke und 0 Volt Spannung bestrahlt. Es zeigte sich (Fig. 6 I) in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen eine kaum merkliche Abnahme des Photostromes. Darauf wurde die Lichtstärke durch Verschieben des Linsensystems erheblich reduziert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Größe des Lichtfleckes auf der Kathode sich nicht änderte. Um währenddessen eine Abgabe von Elektronen zu vermeiden, wurden die ultravioletten Strahlen durch eine Glasplatte abgeschirmt. Nach erfolgter Herabsetzung der Lichtstärke wurde das Salz zunächst ohne beschleunigende Spannung bestrahlt, wobei die Empfindlichkeit sich als völlig konstant erwies. Darauf wurde eine beschleunigende Spannung von — 40 Volt an die Kathode gelegt und sofort darauf der Verlauf des Photostromes verfolgt.

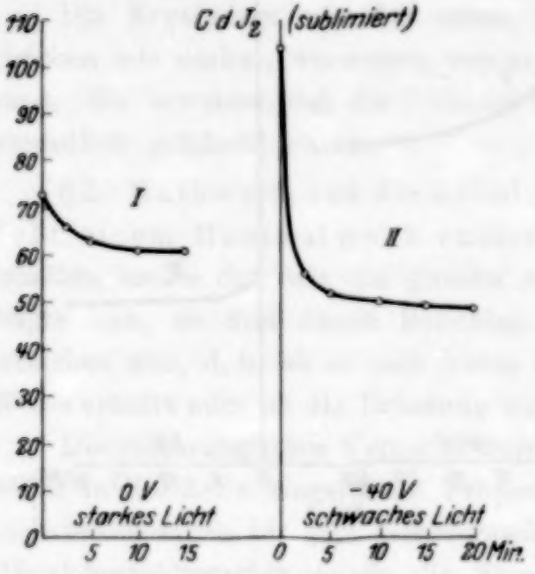


Fig. 6 I und II.

Das Resultat dieser Versuche zeigt Fig. 6 II; bei reduziertem Licht und — 40 Volt beschleunigender Spannung war der Photostrom, wie beabsichtigt, von etwa derselben Größenordnung, wie der Photostrom bei voller Lichtstärke ohne beschleunigende Spannung. Während jedoch der letztere eine nur kaum merkliche Abnahme zeigte, war die Abnahme des ersteren ebenso stark wie die früher bei voller Lichtstärke und einer beschleunigenden Spannung von — 40 Volt beobachtete.

Dieses Ergebnis zwingt zu dem Schluß, daß die bei voller Lichtstärke ohne beschleunigende Spannung beobachtete minimale Abnahme des Photostromes ihre Ursache nicht allein in der Herabsetzung der Stärke der Emission hat. Vielmehr muß, wie aus den zuletzt beschriebenen Versuchen hervorgeht, hierbei das Verhältnis der Lichtstärke zur angelegten Spannung die ausschlaggebende Rolle spielen.

Es erhebt sich die Frage, wie dieses Verhältnis der Lichtstärke zur angelegten Spannung und seine Einwirkung auf die Abnahme des Photo-

stromes zu deuten ist. Bei den früheren Versuchen, bei denen das Salz unter Benutzung der gleichen Lichtstärke einmal bei —40 Volt, das andere Mal bei 0 Volt bestrahlt wurde (Fig. 5), war die Zahl der in der Zeiteinheit von dem Lichte ausgelösten Elektronen dieselbe. Dagegen war die Zahl der emittierten Elektronen, wie ja aus der Stärke der beobachteten Photoströme hervorgeht, wesentlich verschieden. Wir haben also das Ergebnis, daß bei gleicher Zahl der in der Zeiteinheit ausgelösten Elektronen eine Vergrößerung der Emission eine stärkere Abnahme des Photostromes nach sich zieht. Bei den Versuchen, bei denen das Salz einmal bei voller Lichtstärke ohne beschleunigende Spannung, das andere Mal bei reduzierter Lichtstärke, jedoch bei beschleunigender Spannung untersucht wurde (Fig. 6), war die Zahl der emittierten Elektronen dieselbe, die Zahl der abgespaltenen Elektronen jedoch mit Rücksicht auf die verschiedene Lichtstärke verschieden. Diese Versuche zeigen, daß bei gleicher Zahl der in der Zeiteinheit emittierten Elektronen eine Herabsetzung der Abspaltungsgeschwindigkeit* ebenfalls eine stärkere Abnahme des Photostromes zur Folge hat. Die Abnahme des Photostromes ist also um so größer, je mehr der in der Zeiteinheit abgespaltenen Elektronen zur Emission gelangen, d. h. sie ist um so größer, je kleiner das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit ist.

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses lassen die früher diskutierten Hypothesen sich nicht mehr halten. Denn es ist nicht einzusehen, inwiefern etwa die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht oder das Mitbringen von Gasmolekülen seitens der emittierten Elektronen von dem beobachteten Verhältnis der Abspaltungs- zur Emissionsgeschwindigkeit berührt wird. Für diese kann ja nur die Anzahl der emittierten Elektronen von Einfluß sein. Diese aber war bei den beiden zuletzt beschriebenen Versuchen dieselbe (Fig. 6). Wohl war im zweiten Falle die Zahl der abgespaltenen Elektronen geringer; dafür aber wurden sie um so schneller ausgesandt, so daß also die Zahl der in der Zeiteinheit emittierten Elektronen ebenso groß war wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Die Feststellung, daß die beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes von dem Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissions-

---

* Ich verstehe unter Abspaltungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit, mit der sich die Elektronen abspalten. Ich schlage diesen Namen vor, um anzudeuten, daß hier ein ganz anderer Vorgang vorliegt als bei der Dissoziation, wobei das Salz in Ionen zerfällt.

geschwindigkeit abhängig ist, wirft die Frage auf, wie die Abnahme des Photostromes sich mit diesem Verhältnis ändert. Zur Entscheidung dieser Frage wurden Versuche ausgeführt, bei denen das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit dadurch variiert wurde, daß durch Beibehaltung derselben Lichtstärke die Abspaltungsgeschwindigkeit konstant gehalten, durch Veränderung der beschleunigenden Spannung aber die Emissionsgeschwindigkeit verändert wurde. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß das Salz zunächst bei einer verzögernden Spannung in der oben beschriebenen Weise bis zur maximalen Empfindlichkeit bestrahlt und darauf der Photostrom bei 0 Volt Spannung verfolgt wurde. Anschließend wurde das Salz wiederum bis zur maximalen Empfindlichkeit bestrahlt und darauf der Photostrom bei einer beschleunigenden Spannung von 20 Volt verfolgt. Derselbe Versuch wurde wiederholt bei den Spannungen von 40 und 60 Volt. Wie aus der Fig. 7 hervorgeht, stieg bei diesen Versuchen mit wachsender Spannung, also mit Verringerung des Verhältnisses der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit, nicht nur die Stärke des Photostromes, sondern auch die Stärke der Abnahme. Der besseren Übersicht halber wurde diese Abnahme des Photostromes bei den verschiedenen Spannungen in Fig. 8 dargestellt. In derselben bedeutet die Ordinate die Abnahme des Photostromes in Prozenten seines Maximalwertes. Die Figur läßt erkennen, daß die Abnahme des Photostromes mit wachsender Spannung zunächst immer größer wird, bei etwa 40 Volt aber einen Gleichgewichtswert erreicht.

Aus den beschriebenen Versuchen ergibt sich somit: „1. Die beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes hängt von dem Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit ab. 2. Der Photostrom stellt sich stets auf einen durch dieses Verhältnis gegebenen Gleichgewichtswert ein."

Diese Feststellung führt zur Erklärung der Tatsache, daß die Erholung im Lichte bei verzögernder Spannung größer ist als die Erholung im Dunkeln. Bei der Abnahme des Photostromes handelt es sich ja um eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen. Während des Belichtens bei positiver Spannung aber werden Elektronen ausgelöst, die nicht emittiert werden, so daß die bei der voraufgegangenen Emission der Elektronen eingetretene Verarmung der Oberfläche wieder ausgeglichen wird. Wird also wieder negative Spannung angelegt, so hat der Photostrom zunächst wieder seine ursprüngliche Stärke, um natürlich bei weiterer

Emission auf den durch das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit gegebenen Gleichgewichtswert zurückzufallen.

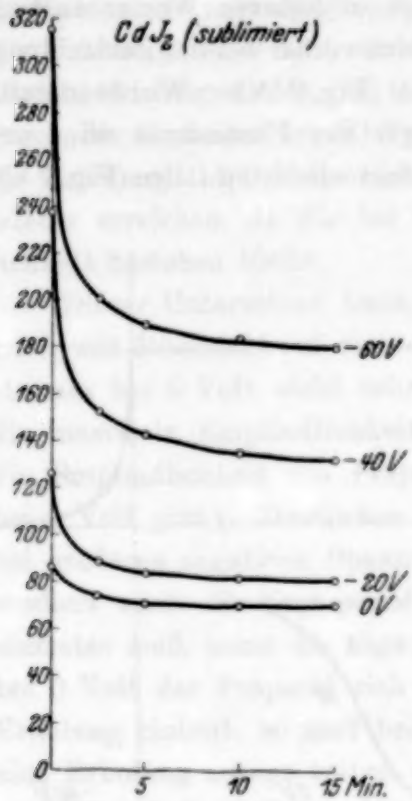


Fig. 7.

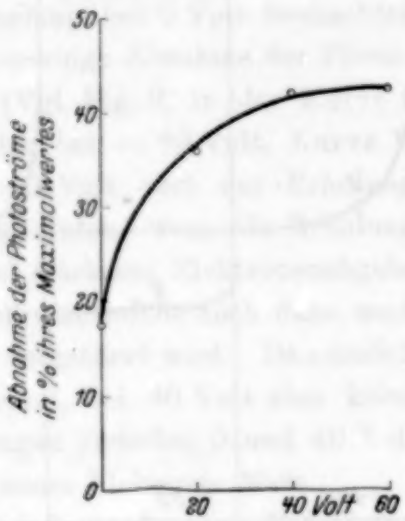


Fig. 8.

§ 7. Direkter Nachweis der Verarmung der Oberfläche nach angelegten hohen Spannungen. Ist diese Deutung der Erholung des Photostromes im Lichte bei verzögernder Spannung richtig, so muß eine solche auch dann noch eintreten, wenn Elektronen abgegeben werden, nämlich dann, wenn diese Abgabe kleiner ist als die durch das Licht bedingte Zunahme an Elektronen. Wird also das Salz etwa bei — 40 Volt bestrahlt, so ist zu vermuten, daß seine Empfindlichkeit nach Erreichen des Gleichgewichtswertes bei fortgesetzter Belichtung, aber geringerer Emission, sich erholt. Um dies zu prüfen, wurden folgende Versuche ausgeführt: Es wurde zunächst die maximale Empfindlichkeit des Salzes bei — 40 Volt festgestellt (Fig. 9 I). Darauf wurde das Salz, nachdem es sich vollständig erholt hatte, bei 0 Volt bis zu seinem Gleichgewichtswert bestrahlt (Fig. 9 II). Unmittelbar darauf, d. h. ohne daß es sich erholen konnte, wurde das Salz weiter bei — 40 Volt bestrahlt. Es trat die übliche starke Abnahme des Photostromes ein (Fig. 9 III).

Hierauf wurde das Salz wiederum bei 0 Volt bestrahlt. Dabei ergab sich das Resultat, daß das Elektrometer zu Beginn der Bestrahlung bei 0 Volt zunächst keinerlei Ausschlag zeigte, daß aber der Photostrom dann langsam von einem äußerst geringen Betrage zu höheren Werten anstieg und schließlich den Gleichgewichtswert, der sich vorher bei der Bestrahlung bei 0 Volt ergeben hatte, wieder erreichte (Fig. 9 IV). Wurde darauf wiederum bei — 40 Volt belichtet, so zeigte der Photostrom seine ursprüngliche Größe, um darauf naturgemäß sofort wieder zu fallen (Fig. 9 V).

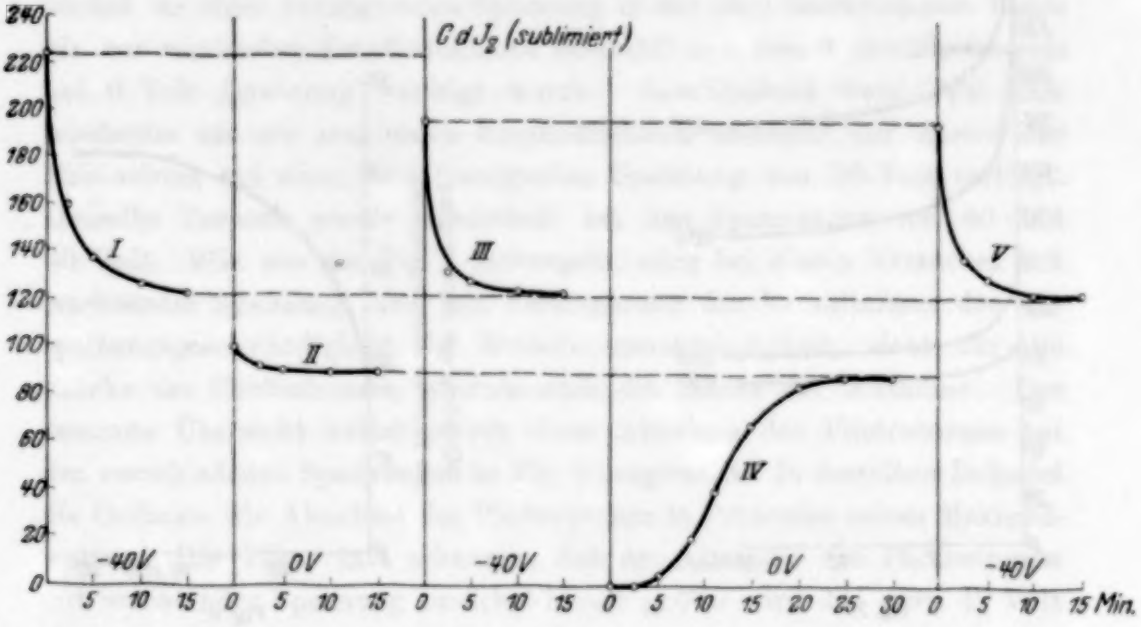


Fig. 9.

Dieser Versuch zeigt, daß der Photostrom bei — 40 Volt so viel Elektronen wegführt, daß zunächst bei 0 Volt kaum noch Elektronen zur Emission fähig sind. Die Versuche zeigen aber ferner, daß das Salz sich bei weiterer Bestrahlung bei 0 Volt wieder erholt, daß der Photostrom seinen ursprünglichen Gleichgewichtswert schließlich wieder erreicht und daß mit der Erholung des Photostromes bei 0 Volt eine Erholung des Photostromes bei 40 Volt parallel geht. Die Versuche bilden also eine Bestätigung der Annahme, daß „die Abnahme des Photostromes auf eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen zurückzuführen ist, und zeigen, daß der Photostrom sich stets auf einen Gleichgewichtswert einstellt, der, unabhängig von der Stärke der vorangegangenen Emission, lediglich durch das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit bedingt wird".

§ 8. Erholung des Salzes bei größeren negativen Spannungen. Die Tatsache, daß der Photostrom bereits bei 0 Volt abnimmt, muß dazu führen, daß die Empfindlichkeit des Präparates, wenn sie durch eine voraufgegangene starke Emission vermindert ist, sich bei der Erholung bei 0 Volt nur bis zu dem Werte wieder erholt, der dem Gleichgewichtszustande bei 0 Volt entspricht, d. h. der Photostrom, der durch die Emission bei 40 Volt in starkem Maße abnimmt, kann durch die Erholung bei 0 Volt seinen ursprünglichen Maximalwert nicht ganz wieder erreichen, da die bei 0 Volt eintretende Abnahme der Empfindlichkeit bestehen bleibt.

Dieser Unterschied kann, falls die Erholung bei 0 Volt beobachtet wird, mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringe Abnahme des Photostromes bei 0 Volt nicht sehr groß sein. (Vgl. Fig. 9, in der Kurve I die maximale Empfindlichkeit des Präparates bei — 40 Volt, Kurve V die Empfindlichkeit des Präparates bei — 40 Volt nach der Erholung bei 0 Volt gibt.) Deutlicher muß er zutage treten, wenn die Erholung bei größeren negativen Spannungen, d. h. bei stärkerer Elektronenabgabe studiert wird. Es liegt ja auf der Hand, daß eine solche auch dann noch eintreten muß, wenn die negative Spannung vergrößert wird. Da nämlich bei 0 Volt das Präparat sich fast völlig erholt, bei 40 Volt aber keine Erholung eintritt, so muß bei allen Spannungen zwischen 0 und 40 Volt eine Erholung zutage treten, und zwar in immer kleinerem Maße.

Die diesbezüglichen Versuche zeigten, daß „stets eine Erholung eintrat, sobald die während der Erholungsperiode an der Kathode liegende Spannung kleiner war als die bei der voraufgegangenen Emission. Die Erholung des Präparates erreichte ihr Ende stets in dem Punkte der Emissionskurve, der sich vorher ergab, wenn vor dem Anlegen des entsprechenden Feldes das Salz bei dem Potentiale belichtet worden war, das für den Erholungsvorgang bestimmt war."

Es erhebt sich die Frage, wie der Erholungsvorgang von der während der Erholungsperiode an der Kathode liegenden Spannung beeinflußt wird. Zur Prüfung dieser Frage angestellte Versuche zeigten, daß die Erholung, die ja bei verzögernden Feldern konstant und bei dem der voraufgegangenen Emission entsprechenden Felde Null sein muß, bei den dazwischen liegenden Spannungen zunächst stark, dann langsamer abnimmt, um sich schließlich dem Werte Null zu nähern (Fig. 10).

Aus § 7 und 8 ergibt sich somit: „Die Erholung im Lichte bei verzögerndem Felde kommt dadurch zustande, daß die

vorher eingetretene Verarmung der Oberfläche an Elektronen durch die weitere Abspaltung wieder ausgeglichen wird. Der Photostrom stellt sich stets auf einen Gleichgewichtswert ein, der lediglich durch das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit bedingt wird und unabhängig von der voraufgegangenen Emission ist. Es tritt daher auch Erholung bei negativen Spannungen, d. h. bei der Abgabe von Elektronen ein, wenn nur die während der Erholungsperiode

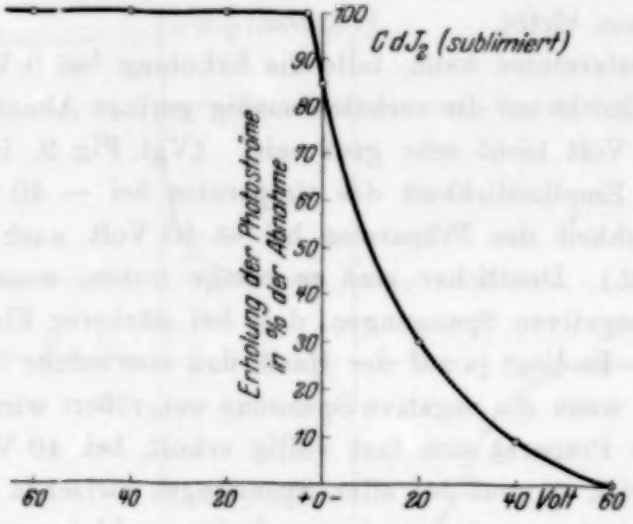


Fig. 10.

an der Kathode liegende Spannung kleiner ist, als die bei der voraufgegangenen Emission zur Verwendung gelangte."

§ 9. Einfluß der Lichtstärke auf die Abnahme und Erholung der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Im vorhergehenden ist die Annahme, daß die Ab- bzw. Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit bedingt wird, nur durch Änderung der Spannung bei gleicher Lichtintensität geprüft worden. Jetzt galt es umgekehrt die Hypothese zu verifizieren, indem man die Spannung konstant ließ, aber die Lichtstärke veränderte. Die entscheidenden Versuche wurden mit $PbCl_2$ durchgeführt. Wie erwartet, wurde die unter den üblichen Versuchsbedingungen beobachtete starke Abnahme des Photostromes bei Steigerung der Lichtintensität und Verringerung der Spannung, also bei Verschiebung des Verhältnisses der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit nach höheren Werten hin, immer geringer, um schließlich in eine Zunahme überzugehen (vgl. Fig. 11).

Aus diesen Versuchen folgt, daß „die fallende Emissionskurve sich bei Verschiebung des Verhältnisses der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit nach höheren Werten hin in eine steigende verwandelt. Der bei geringer Lichtintensität und hoher Spannung beobachteten Verarmung der Oberfläche an Elektronen entspricht also bei großer Lichtintensität und geringer Spannung eine Anreicherung der Oberfläche an Elektronen".

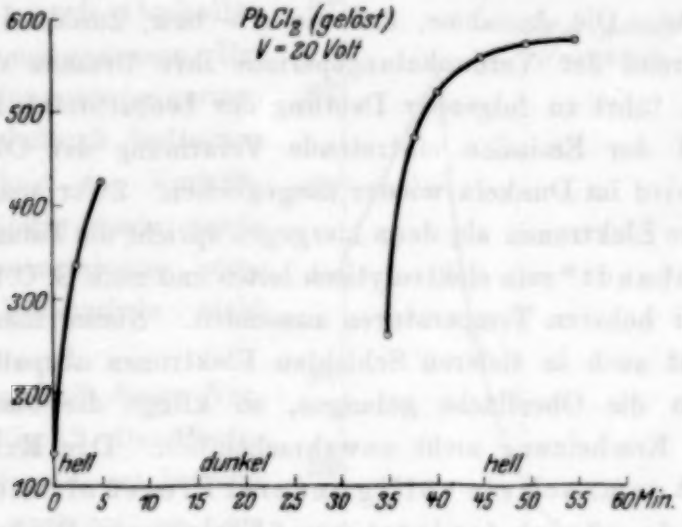


Fig. 11.

Beim CdJ_2 konnte die Umkehr der fallenden Kurve in eine steigende nicht erzielt werden. Es rührt dies wohl daher, daß beim CdJ_2 die Steigerung der Lichtintensität nicht zu einer derartigen Vergrößerung der Abspaltung führte, daß diese sich maßgebend auf das Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit hätte auswirken können.

§ 10. Die Erholung im Dunkeln. Die beobachtete steigende Emissionskurve verhielt sich der früher untersuchten fallenden Kurve insofern völlig analog, als der Photostrom während der Verdunkelungsperiode zu seinem ursprünglichen Werte zurückstrebte* (Fig. 11). Diese Tatsache führt zu folgender Überlegung: Die Abnahme bzw. Zunahme des

* Hieraus folgt, daß der beobachtete Anstieg des Photostromes nicht auf eine durch die Steigerung der Lichtintensität bewirkte photochemische Zersetzung des Salzes zurückzuführen ist. Denn da eine derartige Zersetzung irreversibel ist, so dürfte der Photostrom während der Verdunkelungsperiode nicht wieder zu seinem ursprünglichen Werte zurückstreben.

Photostromes während der Verdunkelungsperiode muß ihre Ursache in demselben Vorgang haben. Die beobachtete Erholung des Photostromes im Dunkeln kann sich also nicht dadurch erklären, daß durch die Elektronenabsorption der adsorbierten Gase eine elektrische Doppelschicht hervorgerufen wird, die die Emission verzögert und sich im Dunkeln langsam wieder ausgleicht. Wäre diese die Ursache der Erholung, so müßte auch bei steigender Kurve während des Abblendens eine Steigerung des Photostromes eintreten, da auch hier sich die Wirkung der durch die adsorbierten Gase hervorgerufenen elektrischen Doppelschicht geltend machen müßte. Die Annahme, daß die Ab- bzw. Zunahme des Photostromes während der Verdunkelungsperiode ihre Ursache in demselben Vorgang hat, führt zu folgender Deutung der beobachteten Erscheinung. Die während der Emission eintretende Verarmung der Oberfläche an Elektronen wird im Dunkeln wieder ausgeglichen. Zwar spalten sich im Dunkeln keine Elektronen ab; denn hiergegen spricht die Tatsache, daß die Salze nach Tubandt* rein elektrolytisch leiten und nach G. C. Schmidt** nur Ionen bei höheren Temperaturen aussenden. Nimmt man jedoch an, daß das Licht auch in tieferen Schichten Elektronen abspaltet, die erst allmählich an die Oberfläche gelangen, so klingt die oben gegebene Deutung der Erscheinung nicht unwahrscheinlich. Die Erholung im Dunkeln ist demnach ein völlig anderer Prozeß als die Erholung im Licht und muß sich der letzteren überlagern. Die bei steigender Emissionskurve während der Verdunkelungsperiode beobachtete Abnahme der Empfindlichkeit (Fig. 11) erklärt sich dadurch, daß die Oberfläche des Salzes sich während der Emission an Elektronen anreichert, die während der Verdunkelungsperiode langsam entweichen.

§ 11. Einfluß der Fremdkörper auf den Photostrom. Bei den beschriebenen Versuchen wurde keine Rücksicht auf die adsorbierten und okkludierten Gase genommen. Es ist ohne weiteres klar, daß alle Präparate, selbst die im Vakuum sublimierten, noch große Mengen von Gasen enthielten. Es erhebt sich die Frage, ob diese die Empfindlichkeit nicht in ähnlicher Weise beeinflussen, wie das bei den Metallen der Fall ist. Wie von Kober*** sowie von Sende und Simon**** an Metallen nachgewiesen worden ist, nimmt der Photostrom bei der Entgasung zunächst bis zu einem Maximum zu, um darauf zu fallen und einem vom

* C. Tubandt, ZS. f. anorg. Chem. **115**, 105, 1921.
** G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 338, 1924.
*** Vgl. W. Hallwachs, Phys. ZS. **16**, 95, 1915.
**** M. Sende und H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.

Entgasungsgleichgewicht abhängigen Endwert zuzustreben. Die Existenz dieses Maximums auch an Salzen nachzuweisen, sowie durch hinreichend weite Entgasung den Photostrom auf möglichst geringe Bruchteile seines Anfangswertes herabzumindern, war das Ziel der folgenden Versuche.

Diese Versuche wurden an Präparaten aus gelöstem und darauf getrocknetem CdJ_2 durchgeführt. Zunächst wurde das Salz bis zum Gleichgewicht bestrahlt. Alsdann wurde der Heizstrom eingeschaltet und die Temperatur kontinuierlich gesteigert. Die jeweilige Heizdauer betrug 10 min. Der Photostrom wurde stets sofort nach Abschalten des Heizstromes gemessen. Um von Erholungserscheinungen und einer dadurch bedingten Kompliziertheit der Verhältnisse unabhängig zu sein, wurde die Elektronenemission während der Heizperiode nicht unterbrochen.

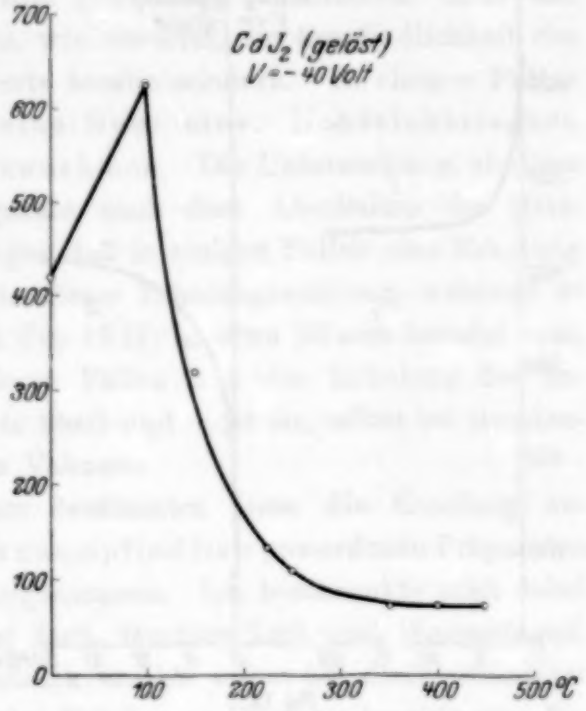


Fig. 12.

Das Ergebnis dieser Versuche zeigt Fig. 12. Der Photostrom steigt mit wachsender Entgasung zunächst an, um nach Überschreiten eines Maximums auf einen vom Entgasungsgleichgewicht abhängigen Endwert zu fallen. Daß dieser Endwert immer noch etwa 12% des Maximalwertes beträgt, hat seine Ursache in der noch nicht hinreichend weitgehenden Entgasung (vgl. später).

Dieses Ergebnis stimmt mit dem von Kober sowie Sende und Simon an Metallen gefundenen völlig überein.

Bei den beschriebenen Versuchen trat eine Erscheinung zutage, die bereits von Kober an Metallen bemerkt wurde. Nach dem Abschalten des Heizstromes fiel der Photostrom (Fig. 13 I), falls er über dem Anfangswert lag, schnell wieder zu diesem ab bzw. stieg (Fig. 13 II), falls er unter dem Anfangswert lag, schnell wieder zu diesem an.

Diese Ab- bzw. Zunahme des Photoeffekts hat ihre Ursache zweifellos in der Wiederaufnahme von Gasen. Es erhebt sich die Frage, ob diese Wiederaufnahme von Gasen auf eine Rückdiffusion von Gasen aus dem

Innern der Zelle oder auf eine Nachdiffusion von Gasen aus dem Innern des Salzes bzw. der Stromzuleitungen zurückzuführen ist. Diese Frage ist schwer zu entscheiden. Daß beide Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen sind, lehren die Versuche von Sende und Simon sowie Klumb*. Sende und Simon beobachteten eine Erholung der unempfindlich gewordenen Platinfolie und konnten diese überzeugend auf eine Nachdiffusion von Gasen aus den weniger entgasten Teilen der Folie und den Zuleitungen zurückführen. Bei Verwendung langer, schmaler Folien zeigte sich nämlich, daß die Erholung der Foliemitte nur langsam vor sich ging, die Empfindlichkeit der Folienenden jedoch in kürzester Zeit, das Maximum rückwärts überschreitend, zu ihrem alten Werte anstieg. Bei den Versuchen von Klumb war eine Nachdiffusion von Gasen aus den Zuleitungen durch geeignete Aufhängung der Folien von vornherein vermieden, zum mindesten äußerst herabgemindert. Daß die Erholung der unempfindlich gewordenen Folie aber wirklich von einer Rückdiffusion von Gasen aus dem Innern der Zelle herrührte, geht daraus hervor, daß bei hinreichend langer Entgasungsdauer mit Hilfe flüssiger Luft, durch die die abgegebenen Gase kondensiert wurden, es sich erreichen ließ, daß die Folie sich, selbst im Laufe langer Zeit, nicht mehr erholte. Wurde jedoch die flüssige Luft fortgenommen, so daß die kondensierten Gase wieder frei wurden, so zeigte sich sofort wieder die spontane Erholung.

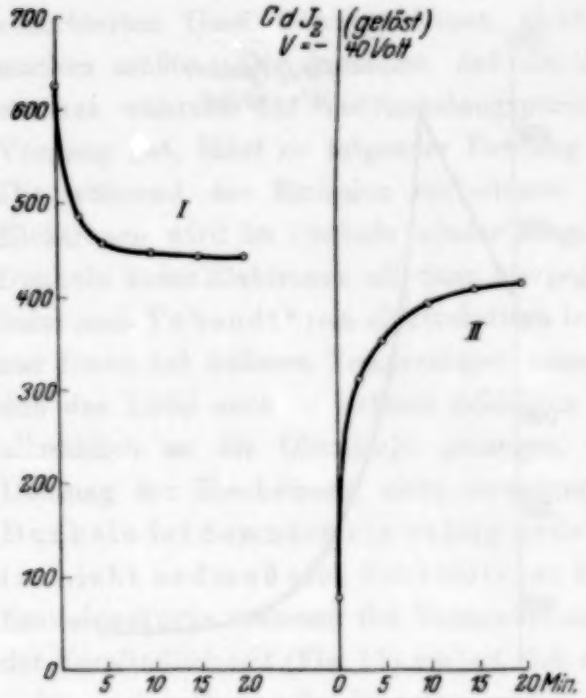


Fig. 13.

Da bei den vorliegenden Versuchen das Salz nur durch den sehr dünnen Platindraht mit den Stromzuleitungen in Verbindung stand, ist es wenig wahrscheinlich, daß die Erholung von einer Nachdiffusion von Gasen aus den Zuleitungen herrührte. Ob sie auf eine solche aus dem

* H. Klumb, ZS. f. Phys. **47**, 652, 1928.

Innern des Salzes zurückzuführen ist, läßt sich nicht entscheiden. Nach der Schnelligkeit, mit der die Erholung zustande kam, zu urteilen, dürfte sie jedoch am wahrscheinlichsten wie bei Klumb (vgl. die Übereinstimmung der Erholungskurven) auf eine Rückdiffusion von Gasen aus dem Innern der Zelle zurückzuführen sein.

Die weiteren Versuche hatten das Ziel, durch weitgehendste Entgasung den Photostrom noch mehr herabzudrücken und, wenn möglich, zum Verschwinden zu bringen. Durch Entgasungsdauern von mehreren Stunden, bei denen der Heizstrom gewöhnlich unmittelbar unter der Schmelztemperatur lag, gelang es, wie erwartet, die Empfindlichkeit des Salzes bis auf kaum meßbare Werte herabzumindern. In einigen Fällen war nach der Entgasung keine Spur einer lichtelektrischen Empfindlichkeit mehr wahrzunehmen. Die Untersuchung, ob diese unempfindlich gewordenen Präparate nach dem Abschalten des Heizstromes sich wieder erholten, zeigte, daß in einigen Fällen eine Erholung wieder eintrat. Indessen dauerte dieser Erholungsvorgang, während er bei den früheren Versuchen (vgl. Fig. 13 II) in etwa 20 min beendet war, jetzt mehrere Stunden. In anderen Fällen trat eine Erholung des unempfindlich gewordenen Präparats überhaupt nicht ein, selbst bei stunden- und sogar tagelangem Stehen im Vakuum.

Um festzustellen, ob einem bestimmten Gase die Erholung zuzuschreiben ist, wurden bei diesen unempfindlich gewordenen Präparaten Beladungsversuche mit Gasen vorgenommen. Ich beschränkte mich dabei auf die Zuleitung von trockener Luft, feuchter Luft und Wasserdampf. Trockene Luft von Atmosphärendruck brachte selbst bei dreißigstündiger Berührung mit dem Salze keinerlei Erholung. Dagegen brachte eine Berührung des Präparats mit Wasserdampf eine sofortige Erholung der Empfindlichkeit bis auf etwa 80 % ihres Anfangswertes (Fig. 14).

Während das von Sende und Simon untersuchte Platin sich in trockener Luft erholte, zeigen die vorliegenden Versuche an Salzen in Übereinstimmung mit denen von Klumb am Tantal, Molybdän und anderen Metallen nur eine Erholung im Wasserdampf.

Die Feststellung, daß bei Berührung mit trockenen Gasen keine Erholung des unempfindlich gewordenen Präparats eintritt, jedoch sofort bei der Zuleitung von Wasserdampf*, macht

* Vgl. die analogen Versuche von O. Birkenberg [Ann. d. Phys. (5) **1**, 157, 1929] bei den Ionenstrahlen. Auch Birkenberg findet, daß die Regenerierung des CdJ_2 nach erfolgter Abnahme der Empfindlichkeit nur durch Wasserdampf, nicht durch trockene Gase erfolgt.

es wahrscheinlich, daß erst durch Lockerung des Kristallgitters — es bilden sich Lockerionen* — durch aufgenommene Fremdkörper der Stoff in die Lage kommt, unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes Elektronen abzuspalten. Die trockenen Gase sind ohne Wirkung, weil sie nur oberflächlich adsorbiert werden und das Kristallgefüge nicht stören; dies ist dagegen bei der Aufnahme von Wassermolekülen der Fall. Die Versuche beweisen ferner, daß zwar die Anwesenheit von Fremdkörpern für das Auftreten einer lichtelektrischen Empfindlichkeit von

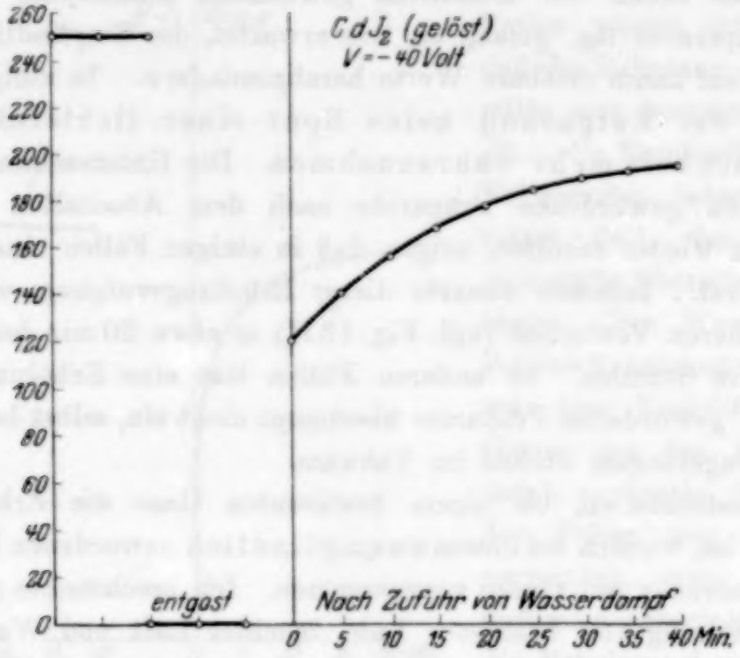


Fig. 14.

maßgebendem Einfluß ist, daß aber die auf der Oberfläche adhärierenden Gase bei den von mir untersuchten Erscheinungen keine wesentliche Rolle spielen**. Ob dies daher rührt, daß die von mir benutzten Salze schon bei gewöhnlicher Temperatur einen wenn auch nur kleinen Dampfdruck haben, mag dahingestellt bleiben.

Daß tatsächlich Fremdkörper von größter Bedeutung für die lichtelektrische Empfindlichkeit sind, geht daraus hervor, daß unter völlig

* Vgl. A. Smekal, Phys. ZS. **26**, 707, 1925.

** Bei tagelangem Stehen der Präparate im Vakuum zeigte sich stets eine langsame Abnahme der Empfindlichkeit, unabhängig von der Bestrahlung und anderen Faktoren. Es liegt die Vermutung nahe, daß dieselbe ihre Ursache in dem Entweichen von H_2O-Fremdkörpern hatte. Diese Erscheinung ist für die vorliegende Untersuchung ohne Bedeutung, da die Versuche sich stets nur über wenige Stunden erstreckten.

gleichen Bedingungen hergestellte Präparate sich hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit oft bis zu mehr als 200 % unterschieden. Ferner geht dies auch daraus hervor, daß gelöstes und dann auf der Kathode getrocknetes CdJ_2, das sicher noch große Mengen von Wasser enthielt, sich anders verhielt als sublimiertes und geschmolzenes. Während bei den beiden letzten Präparaten die Erscheinungen die gleichen waren, zeigte gelöstes CdJ_2 eine sehr große Empfindlichkeit und kaum eine Abnahme derselben. Es erklärt sich dies nach dem Vorhergehenden leicht daraus, daß wegen der sehr großen Anzahl von Lockerionen kaum eine Verarmung bei den von mir benutzten Spannungen auftreten kann. Bei starker Steigerung der Spannungen wären sicher die Verhältnisse auch hier dieselben gewesen wie bei dem sublimierten und geschmolzenen Salz.

Wie erwähnt, wurden die beschriebenen Versuche an Präparaten aus gelöstem CdJ_2 durchgeführt. Gegen dieses Salz als Material für derartige Versuche lassen sich verschiedene Einwände erheben. Daß die nach dem Erhitzen beobachtete Zunahme des Photoeffekts ihre Ursache in der Entfernung der adhärierenden Gasschichten hat, unterliegt wohl von vornherein keinem Zweifel. Indessen ließe sich das außerordentlich starke Fallen des Photostromes darauf zurückführen, daß das CdJ_2 einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck hat, und daß die bei hohen Temperaturen über dem Salze liegende Dampfwolke entweder einen Teil des auffallenden Lichtes absorbiert und dadurch die Empfindlichkeitsverminderung verursacht oder die Wirkung der adhärierenden Gasschichten verstärkt und dadurch den Photostrom bis auf Bruchteile seines Anfangswertes herabdrückt. Hiergegen spricht die Tatsache, daß bei hinreichend weiter Entgasung das Salz auch nach dem Erkalten, also nach dem Entfernen der Dampfschicht, unempfindlich blieb. Andererseits bestände die Möglichkeit, daß während des Erhitzens das Salz teilweise verdampft und dadurch die Empfindlichkeitsverminderung bewirkt wird. Auch dieser Einwand wird nichtig, wenn man berücksichtigt, daß selbst nach stundenlanger Entgasung Glimmerplatte und Platindraht stets noch mit Salz bedeckt waren. Außerdem hätte beim Freiwerden des Platindrahtes die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins sich bemerkbar machen müssen, eine Tatsache, die mit dem völligen Verschwinden des Photoeffekts nicht in Einklang zu bringen ist.

Anschließend wurden dieselben Heizversuche am $PbCl_2$ und KNO_3 durchgeführt. Doch ergab die Untersuchung dieser Salze völlig abweichende Verhältnisse. Da die Ergebnisse beim $PbCl_2$ und KNO_3 qualitativ völlig übereinstimmen, können sie gemeinsam diskutiert werden.

Bei der Untersuchung dieser Salze zeigte sich stets mit wachsender Temperatur (Fig. 15 I) ein außerordentlich starker Anstieg des Photostromes. Die Annahme liegt nahe, daß das Salz sich bei höherer Temperatur zersetzt und die Steigerung des Photostromes dieser Zersetzung zuzuschreiben ist. Zwar zersetzen sich $PbCl_2$ und KNO_3 nach den Handbüchern der Chemie erst in der Glühhitze. Indessen dürfte auch bei weniger hohen Temperaturen bereits eine Zersetzung zustandekommen, die zwar mit den gewöhnlichen Methoden nicht nachweisbar ist, den Photoeffekt jedoch maßgebend beeinflußt.

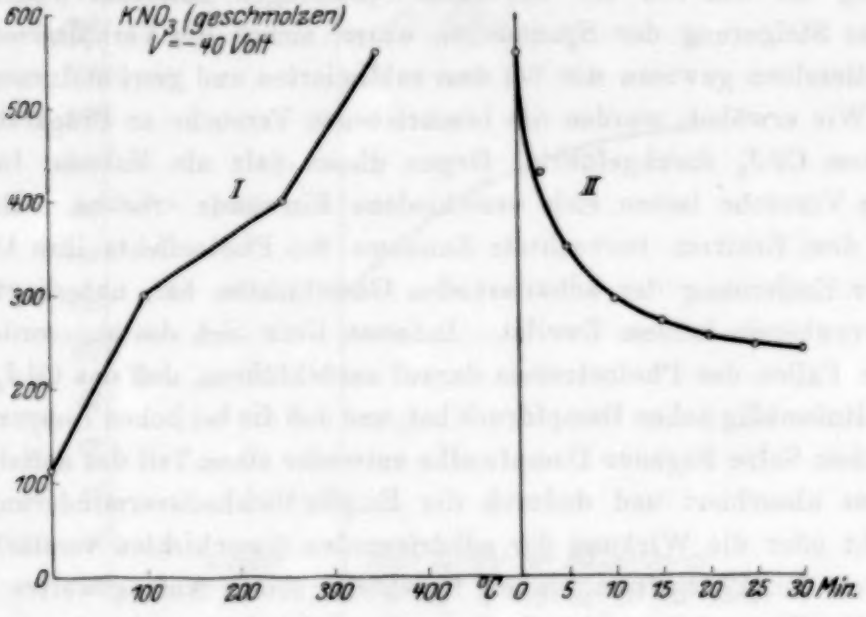


Fig. 15.

Diese Annahme wird weiterhin dadurch gestützt, daß die Empfindlichkeit des Salzes nach Abschalten des Heizstromes zwar wieder außerordentlich fiel, jedoch der Endwert nach dem Erkalten stets bedeutend höher lag als der Anfangswert (Fig. 15 II).

Daß es sich wirklich um eine Zersetzung handelt, zeigte ein Versuch, bei dem statt des reinen KNO_3 ein Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ zur Untersuchung gelangte. Bei diesem Präparat zeigten sich (Fig. 16) anfangs dieselben Verhältnisse wie beim CdJ_2, nämlich ein Steigen des Photostromes bis zu einem Maximum und darauffolgendes Fallen desselben. Bei 220° aber verwandelte die fallende Kurve sich plötzlich in eine steigende und verlief von nun an analog der beim $PbCl_2$ und KNO_3 beobachteten. Dieses Ergebnis kann seine Deutung nur darin finden, daß das Salz bei 220° sich zu zersetzen beginnt und daß der fortan beob-

achtete Photoeffekt nicht mehr dem reinen Salze, sondern dem Zersetzungsprodukt zuzuschreiben ist.

Die Annahme, daß der beobachtete Anstieg der Empfindlichkeit einer Zersetzung des Salzes zuzuschreiben ist, wird auch bestätigt durch gleichzeitige Versuche von Kahra über die Emission von Ionen, der ebenfalls beim $PbCl_2$ und KNO_3 außerordentliche Abweichungen von den an anderen Salzen beobachteten Verhältnissen erhielt.

Hinsichtlich des $PbCl_2$ ließe sich der beobachtete Anstieg allerdings auch dadurch deuten, daß sich dem Photoeffekt bei höheren Spannungen die von G. C. Schmidt* beobachtete Emission negativer Ionen überlagert. Eine Reihe von Versuchen, bei denen sorgfältig darauf geachtet wurde, daß der Heizstrom stets unter der zur Emission der Ionen erforderlichen Temperatur blieb — Dunkelversuche zeigten, daß er unbedenklich bis 400° gesteigert werden konnte —, ergab jedoch keine Abweichung von den oben beobachteten Verhältnissen.

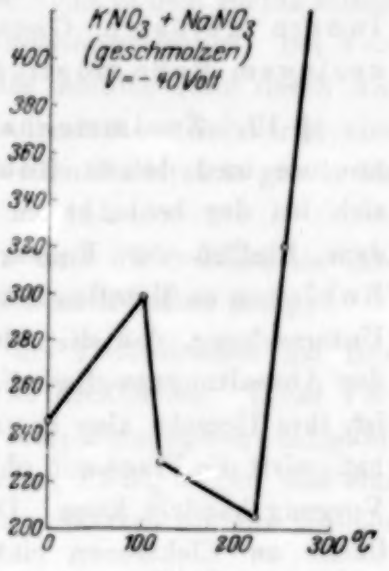


Fig. 16.

Es wurde auch untersucht, ob das beim $PbCl_2$ und KNO_3 beobachtete Steigen der Emissionskurve nicht einer photochemischen Zersetzung der Salze zuzuschreiben ist. Berücksichtigt man, daß das Kristallgitter bei höheren Temperaturen viel lockerer ist als im gewöhnlichen Zustand, so klingt der Gedanke, daß die an sich stabilen Salze sich während des Erhitzens photochemisch verändern, nicht unwahrscheinlich. Zur Entscheidung dieser Frage wurden dieselben Versuche wiederholt, während des Erhitzens jedoch das Licht abgeblendet. Es ergaben sich völlig analoge Verhältnisse, die allerdings infolge von Erholungs- und Ermüdungserscheinungen nicht ganz so übersichtlich wie die früheren waren.

Die abweichenden Verhältnisse beim $PbCl_2$ und KNO_3 haben also zweifellos ihre Ursache in einer Zersetzung. Sie können daher die am CdJ_2 gefundenen Ergebnisse nicht in Frage stellen.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt: „In völliger Übereinstimmung mit den Versuchen an Metallen steigt die lichtelektrische Empfindlichkeit des CdJ_2 im Verlauf der Ent-

* G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75, 338, 1924.

gasung zunächst an, um nach Erreichen eines Maximums zu fallen und schließlich einem konstanten Endwert zuzustreben. Durch hinreichend weite Entgasung läßt sich dieser Endwert bis auf minimale Bruchteile des Maximalwertes herabdrücken und in günstigen Fällen völlig zum Verschwinden bringen. Es ist also auch bei den Salzen ein lichtelektrischer Effekt, wenigstens, soweit das mittels des Quarzglases erreichbare Spektralgebiet in Frage kommt, ohne die Mitwirkung der im Innern gelösten Gase nicht oder jedenfalls nur in ganz geringem Maße möglich."

§ 12. Zusammenhang zwischen den beschriebenen Versuchen und denen Robinsons. In § 3 wurde angenommen, daß es sich bei der beobachteten zeitlichen Abnahme des Photostromes unter dem Einfluß der Emission um denselben Vorgang handle, der von Robinson an Metallen festgestellt wurde. Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, daß die Abnahme des Photostromes von dem Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit abhängig ist, ihre Ursache also in einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen hat, wirft die Frage auf, ob es sich bei den Metallen wirklich um denselben Vorgang handeln kann. Daß bei den Salzen eine Verarmung der Oberfläche an Elektronen eintreten kann, dürfte von vornherein keinem Zweifel unterliegen. (Vgl. die Versuche von Zentgraf*, der ähnliche Verhältnisse wie die oben beschriebenen bei der Untersuchung von Ionenstrahlen feststellte und diese auf eine Verarmung der Oberfläche an Ionen zurückführen konnte.) Anders liegt die Sache jedoch bei den Metallen. Berücksichtigt man aber, daß es sich beim lichtelektrischen Effekt nicht um die Leitungselektronen, sondern um die Lichtelektronen handelt, daß letztere aber nur in verhältnismäßig geringer Anzahl vorhanden sind, eine Tatsache, die dadurch bestätigt wird, daß entgaste Metalle lichtelektrisch unempfindlicher sind als gashaltige, so klingt die Annahme einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen auch bei den Metallen nicht unwahrscheinlich. Es dürfte daher der Schluß gerechtfertigt sein, daß es sich bei der beobachteten Abnahme des Photostromes wirklich, wie oben vorausgesetzt wurde, bei Metallen und Salzen um den gleichen Vorgang handelt. Sichergestellt werden kann dieser Schluß naturgemäß nur dadurch, daß die beschriebenen Versuche auch an Metallen reproduziert werden.

---

* M. Zentgraf, Ann. d. Phys. (5) **2**, 313, 1929.

Zusammenfassung.

1. Die Salze CdJ_2, $PbCl_2$ und KNO_3 sind lichtelektrisch empfindlich. Der beobachtete Photoeffekt ist dem Salze selbst, nicht aber einem photochemischen Zersetzungsprodukt zuzuschreiben.

2. Bei einer beschleunigenden Spannung von 40 Volt zeigen die Photoströme bei allen drei Salzen übereinstimmend eine starke Abnahme, die nach kurzer Zeit in einen Gleichgewichtszustand übergeht. Diese Abnahme der Emissionskurve hat ihre Ursache nicht in dem Lichte selbst, sondern in dem dadurch hervorgerufenen Emissionsvorgang. Bei Verhinderung der Emission durch Abblenden des Lichtes oder durch Anlegen einer verzögernden Spannung an das bestrahlte Salz tritt eine Erholung ein. Dabei ist die Erholung im zweiten Falle stets größer als im ersten.

3. Nach den Versuchen von Robinson tritt die beobachtete Abnahme des Photostromes in gleicher Weise auch an Metallen zutage.

4. Die beobachtete zeitliche Abnahme des Photostromes hat ihre Ursache in einer Verarmung der Oberfläche an Elektronen. Diese Verarmung ist abhängig von dem Verhältnis der Abspaltungsgeschwindigkeit zur Emissionsgeschwindigkeit. Die Versuche am $PbCl_2$ zeigen, daß eine Verschiebung dieses Verhältnisses nach größeren Werten hin die fallende Kurve in eine steigende verwandelt.

5. Die Erholung im Lichte bei verzögerndem Felde kommt dadurch zustande, daß die vorher eingetretene Verarmung der Oberfläche an Elektronen durch die weitere Abspaltung wieder ausgeglichen wird. Diese Erholung tritt auch bei beschleunigenden Spannungen, d. h. bei der Abgabe von Elektronen ein, wenn nur die während der Erholungsperiode an der Kathode liegende Spannung kleiner ist als die bei der voraufgegangenen Emission zur Verwendung gelangte.

6. Die Erholung im Dunkeln ist ein völlig anderer Prozeß als die Erholung im Lichte. Sie wird dadurch hervorgerufen, daß die von dem Lichte in tieferen Schichten abgespaltenen Elektronen während der Dunkelheit allmählich an die Oberfläche gelangen und sich dort ansammeln. Die Erholung im Dunkeln muß sich also der Erholung im Lichte überlagern.

7. In Übereinstimmung mit den Versuchen an Metallen steigt die lichtelektrische Empfindlichkeit des CdJ_2 im Verlauf der Entgasung zunächst an, um nach Erreichen eines Maximums zu fallen und schließlich einem konstanten Endwert zuzustreben. Durch hinreichend weite Entgasung läßt sich dieser Endwert bis auf Bruchteile des Maximalwertes

herabdrücken und in günstigen Fällen zum Verschwinden bringen. Wie bei den Metallen ist also auch beim CdJ_2 ein lichtelektrischer Effekt — wenigstens in dem mit den üblichen Hilfsmitteln erreichbaren Spektralgebiet — ohne die Mitwirkung der im Innern gelösten Gase nicht möglich.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster durchgeführt. Ein Teil der benutzten Apparate wurde in dankenswerter Weise von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gesellt.

Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt, für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er ihr stets zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Münster i. W., Phys. Inst. d. Univ., im Juni 1929.

Das Gleichgewicht mehratomiger Gase in der neuen Statistik*.

Von **H. Ludloff** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1929.)

In Analogie zu einer kürzlich von Gibson und Heitler durchgeführten Untersuchung wird auf Grund der neuen Statistiken das Dissoziationsgleichgewicht mehratomiger Molekeln untersucht, in denen sich 3 oder 4 gleiche Atome befinden. Hierbei ergibt sich das Resultat, daß der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten davon abhängt, ob die genannten Molekeln eine Spiegelbild-Isomere (im Sinne von F. Hund) besitzen oder nicht.

Gibson und Heitler** ist es vor kurzem gelungen, die Gleichgewichtskonstante des Massenwirkungsgesetzes aus der neuen Quantenstatistik herzuleiten für Reaktionen, in denen sich zweiatomige Moleküle mit gleichen Atomen im chemischen Gleichgewicht mit ihren Dissoziationsprodukten befinden. Ein wesentliches Resultat dieser Ableitung ist, daß die neue Statistik in diesem Spezialfall zu demselben Ergebnis führt, wie die Einführung der Ehrenfestschen Symmetriezahl*** in die Boltzmann-Statistik. Man wird sich daher die Frage stellen, ob dieses Resultat allgemein gilt. In der vorliegenden Note wird diese Frage explizite beantwortet für Reaktionen, in denen Moleküle mit mehreren Atomen auftreten, unter denen sich 3 oder 4 gleiche befinden. Was die allgemeine Beantwortung der Frage anlangt, so sei auf die Bemerkungen am Schluß verwiesen. Hier soll nur vorausbemerkt werden, daß bezüglich der allgemeinen Definition der Bedeutung und Größe der quasiklassischen Symmetriezahl eines Moleküls gewisse Schwierigkeiten bestanden haben****, diese lassen sich jetzt durch Anwendung des Pauli-Prinzips in leichter und eindeutiger Weise beseitigen. Als Resultat sei vorweg genommen, daß nach der neuen Statistik der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten bei den genannten Molekülen davon abhängt, ob die Gleichgewichtsanordnung der Atome im Molekül eine Spiegelbild-Isomere (im Sinne von F. Hund)† besitzt oder nicht.

---

* Vgl. hierzu eine Note des Verfassers in Naturwiss. **17**, 367, 1929; dort ist ein sinnentstellender Druckfehler unterlaufen: in der Formel muß es heißen 64 anstatt σ^4.

** G. E. Gibson und W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.

*** P. Ehrenfest und V. Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

**** W. Schottky, Thermodynamik. Berlin, Springer, 1929, S. 260.

† F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

Da diese Betrachtungen in manchem eine weitgehende Analogie zur Gibson-Heitlerschen Arbeit zeigen, sei es gestattet, diese Darstellung an den betreffenden Stellen in verkürzter Form abzufassen und hierin auf die genannte Arbeit zu verweisen.

Zur Ableitung der Gleichgewichtskonstanten gehört

1. Die Zelleneinteilung des Phasenraumes und
2. Die Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts.

§ 1. Zelleneinteilung des Phasenraumes für mehratomige Moleküle mit 3 und 4 gleichen Atomen. Die Zustände, die ein Molekül annehmen kann, oder die Phasenzellen, die ihm zur Verfügung stehen, werden charakterisiert durch die Eigenfunktionen des Moleküls. Diese Eigenfunktionen setzen sich produktweise zusammen aus den Eigenfunktionen der einzelnen Freiheitsgrade, welche bestehen in Translation, Rotation, Schwingung, aus den Freiheitsgraden der Elektronen und des Kern-Spins; es ist also anzusetzen:

$$\psi = \psi_{\mathrm{Tr}} \cdot \psi_{\mathrm{Rot}} \cdot \psi_{\mathrm{S}} \cdot \psi_{\mathrm{El}} \cdot \psi_{\mathrm{K}}.$$

Die Anzahl der den einzelnen Freiheitsgraden zugeordneten Eigenfunktionen ist abzuzählen, und ihr Symmetrie-Charakter bezüglich einer Vertauschung der Kerne ist festzustellen.

Nach dem Pauliprinzip existieren wirklich nur solche Zustände oder Eigenfunktionen, die in allen gleichen Kernen antisymmetrisch sind; nach der Bose-Einstein-Statistik nur solche Eigenfunktionen, die in allen gleichen Kernen symmetrisch sind; die eine oder die andere Auswahl ist zu treffen, je nachdem ob die Kerne einen Spin besitzen oder nicht. Auf diese Weise wird von der Gesamtheit der möglichen Eigenfunktionen ein Bruchteil ausgesondert, der sich als identisch erweist mit $\frac{1}{\sigma^*}$, dem Reziproken der Ehrenfestschen Symmetriezahl.

1. Die Translation. Einem Molekül von der Masse m_i, das sich in einem Gefäß vom Volumen V befindet, stehen

$$g_\varepsilon d\varepsilon = \frac{2\pi (2 m_i)^{3/2}}{h^3} \cdot V \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon$$

Translationszellen von der Energie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ zur Verfügung.

2. Die Elektronen-Eigenfunktion. Wir machen die Voraussetzung, daß die erste Anregungsstufe bereits so hoch liegt, daß sie im Temperaturgleichgewicht keine Rolle mehr spielt. Der Grundzustand des Moleküls habe das Gewicht g_E. Was den Kernsymmetrie-Charakter der Elektroneneigenfunktion des Grundzustandes eines mehratomigen

Moleküls mit gleichen Kernen betrifft, so ist vom spektroskopischen Standpunkt aus eine sichere Aussage bisher nicht vorhanden. Doch läßt sich qualitativ über die Lage der den Symmetrie-Charakteren zugeordneten Terme durch Betrachtung des adiabatischen Überganges von weit getrennten Atomen bis zu zusammenfallenden Kernen vom theoretischen Standpunkt aus eine Aussage machen, die eine gewisse Analogie zeigt zur Theorie der chemischen Bindung zweiatomiger Moleküle. Hiernach können wir die Annahme machen, daß auch hier der in den Kernen symmetrische Eigenwert derjenige ist, der bei beliebigen Kernabständen energetisch am tiefsten liegt und die Molekülbindung liefert. — Indessen bleiben die folgenden Betrachtungen im wesentlichen ungeändert, wenn der Bindungszustand des Moleküls durch einen anderen Kern-Symmetrie-Charakter gekennzeichnet sein sollte oder falls mehrere Symmetriecharaktere zur Bindung führen.

3. Die Rotation. Wir betrachten zunächst ein dreiatomiges Molekül mit den Kernen 1, 2, 3; die Gleichgewichtsanordnung des Moleküls sei ein gleichseitiges Dreieck mit den Seiten s_1, s_2, s_3. Als Modell des rotierenden Moleküls nehmen wir einen symmetrischen Kreisel (Fig. 1). Die Lage des Moleküls wird bestimmt durch die drei Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ. ϑ und ψ legen die Normale der Molekelebene fest, φ bestimmt den Winkel zwischen der Knotenlinie und der Richtung vom Dreiecksmittelpunkt nach dem Kern 3. Bei Vertauschung zweier gleicher Kerne gehen ϑ, ψ in $\pi - \vartheta$, $\pi + \psi$ über, bei Vertauschung der Kerne 1 und 2 geht φ in $-\varphi$, bei Vertauschung von 1 und 3 in $\frac{2\pi}{3} - \varphi$, bei Vertauschung von 2 und 3 in $-\frac{2\pi}{3} - \varphi$ über.

Fig. 1.

Die Eigenwerte des Kreisels sind nach Reiche und Rademacher*

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{A}\,p(p+1) + \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\tau^2\right], \qquad (1)$$

wo C und A die beiden Haupt-Trägheitsmomente und p und τ positive ganze Zahlen sind, und $\tau \leqq p$ ist.

Zu gegebenem Eigenwert, d. h. zu gegebenem p und τ gehören, wie die Quantentheorie des Kreisels gezeigt hat, $2(2p+1)$ Eigenfunktionen, wenn $\tau > 0$, $(2p+1)$ Eigenfunktionen, wenn $\tau = 0$ ist.

* F. Reiche und H. Rademacher, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

Wir müssen nun die Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen studieren, und benutzen zu diesem Zweck die Ergebnisse der Arbeiten von F. Hund*. Um Eigenfunktionen zu erhalten, die bei Vertauschung von gleichen Kernen sich symmetrisch bzw. antisymmetrisch verhalten, bilden wir folgende vier linearen Kombinationen der ursprünglichen Kreiseleigenfunktionen:

$$\left.\begin{aligned}
&\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)+v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\cos\tau\varphi-\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)-v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\sin\tau\varphi,\\
&\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)-v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\cos\tau\varphi-\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)+v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\sin\tau\varphi,\\
&\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)+v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\cos\tau\varphi+\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)-v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\sin\tau\varphi,\\
&\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)-v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\sin\sigma\psi\cos\tau\varphi+\left[v\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)+v\left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)\right]\cos\sigma\psi\sin\tau\varphi;
\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

hierbei ist

$$v_{\varrho\sigma\tau}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)=\cos^{s}\frac{\vartheta}{2}\sin^{d}\frac{\vartheta}{2}\cdot F\left(-\varrho,\ 1+s+d,\ 1+d,\ \sin^{2}\frac{\vartheta}{2}\right),$$

F die Gaußsche Reihe.

$$s=\sigma+\tau,$$
$$d=|\sigma-\tau|,$$
$$p=\varrho+\frac{s+d}{2}$$

und ϱ, σ, τ ganze Zahlen.

Wie man sieht, sind die obigen Eigenfunktionen nur dann symmetrisch oder antisymmetrisch in den Kernen, wenn τ durch 3 teilbar ist; andernfalls sind sie entartet. Ferner ist ersichtlich, daß für $\tau > 0$ zu jeder symmetrischen Eigenfunktion auch eine antisymmetrische gehört; für $\tau = 0$ ergibt sich abwechselnd mit geradem und ungeradem p eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion.

So sind von der Gesamtheit der Rotationseigenfunktionen des dreiatomigen Moleküls

$$\left.\begin{aligned}
&\text{symmetrisch:}\quad {}^{1}/_{3}\cdot{}^{1}/_{2}={}^{1}/_{6},\\
&\text{antisymmetrisch:}\quad {}^{1}/_{3}\cdot{}^{1}/_{2}={}^{1}/_{6},\\
&\text{entartet:}\quad {}^{2}/_{3}.
\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

* F. Hund, ZS. f. Phys. **43**, 805, 1927.

An diesem Ergebnis ändert sich nichts, wenn an die Stelle eines dreiatomigen Moleküls ein mehratomiges Molekül mit 3 gleichen Atomen tritt, z. B. NH_3. Die Gleichgewichtsanordnung sei eine reguläre dreiseitige Pyramide (Fig. 2). Als Modell des rotierenden Moleküls dient wieder der symmetrische Kreisel. Die Verteilung der Symmetrie-Charaktere auf die Gesamtheit der vorhandenen Rotations-Eigenfunktionen bleibt die oben angegebene (3).

4. Die Schwingungen. Auch die Symmetriecharaktere der Schwingungseigenfunktionen sind bekannt aus den Arbeiten von F. Hund*. Die Schwingungsbewegung des Moleküls wird am zweckmäßigsten dargestellt in den Normalkoordinaten des schwingenden Systems. Im Falle des dreiatomigen Moleküls, das wir wiederum zuerst ins Auge fassen, sind zwei (η, ζ) von den drei Normalkoordinaten unbestimmt; sie können so gewählt werden, wie Fig. 3 angibt. Seien n_ξ, n_η, n_ζ die zu den Normalkoordinaten gehörigen Quantenzahlen. Dann ist bezüglich einer Kernvertauschung der Symmetriecharakter der Eigenfunktionen von n_ξ unabhängig. Zu einem Wert $(n_\eta + n_\zeta) = n$ erhält man $(n + 1)$ Eigenfunktionen, die folgende Symmetriecharaktere zeigen:

Fig. 2.

Fig. 3.

für gerades n: 1 symm. Eigenf., n zweifach entartete Eigenf.,
für ungerades n: 1 symm. Eigenf., 1 antisymm. Eigenf.,
$(n - 1)$ zweifach entartete Eigenfunktionen.

Bei gegebenem n_ξ und n ist also von der Gesamtheit der vorhandenen Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned} &\text{symmetrisch:} && \frac{1}{n+1}, \\ &\text{antisymmetrisch:} && \frac{1/2}{n+1}, \\ &\text{entartet:} && \frac{n-1/2}{n+1}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wir wollen nun zunächst wieder für das dreiatomige Molekül das Produkt von Rotations- und Schwingungseigenfunktion bilden und die Symmetriecharaktere dieser Rotations-Schwingungs-Eigenfunktion be-

* F. Hund, l. c.

trachten. Dabei ergeben sich die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Möglichkeiten:

	ψ_S	ψ_{Rot}
symmetrisch:	$\frac{1}{n+1}$	$\frac{1}{6}$
antisymmetrisch:	$\frac{1}{2(n+1)}$	$\frac{1}{6}$
entartet:	$\frac{n-1/2}{n+1}$	$\frac{2}{3}$

Wenn wir von allen neun Möglichkeiten der Produktbildung Gebrauch machen, erhalten wir das Ergebnis, daß von den Rotations-Schwingungs-Eigenfunktionen

$$\left.\begin{aligned}
&\text{symmetrisch: } \frac{1}{6}\left[\frac{1}{n+1}+\frac{1}{2(n+1)}+\frac{n-1/2}{n+1}\right]=\frac{1}{6},\\
&\text{antisymmetrisch: } \frac{1}{6}\left[\frac{1}{n+1}+\frac{1}{2(n+1)}+\frac{n-1/2}{n+1}\right]=\frac{1}{6},\\
&\text{entartet: } \frac{2}{3}\left[\frac{1}{n+1}+\frac{1}{2(n+1)}+\frac{1}{2}\left(\frac{n-1/2}{n+1}\right)\right]+\frac{2}{6}\left[\frac{n-1/2}{n+1}\right]=\frac{2}{3}
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

sind.

Hierbei ist Gebrauch gemacht von der Tatsache, daß eine Eigenfunktion, deren Rotations- und Schwingungsanteil entartet ist, bei geeigneten Kopplungsverhältnissen aufspaltet in eine symmetrische, eine antisymmetrische und eine entartete Eigenfunktion*. Wie wir sehen, sind die obigen Gleichungen unabhängig vom speziellen n-Werte.

Hierbei machen wir die Feststellung, daß die obige Verteilung der Rotations-Schwingungs-Eigenfunktionen erhalten bleibt unter viel allgemeineren Voraussetzungen. Die Schwingungs-Eigenfunktionen allein mögen in beliebiger Weise auf die Symmetrie-Charaktere verteilt sein, z. B.:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{symmetrisch:} && x(n),\\
&\text{antisymmetrisch:} && y(n),\\
&\text{entartet:} && z(n),
\end{aligned}\right\} \quad (4\,a)$$

wobei definitionsgemäß $x(n)+y(n)+z(n)=1$ sein muß.

Man überzeugt sich leicht, daß, sofern nur die Verteilung der Rotations-Eigenfunktionen erhalten bleibt, wieder die oben angegebene Verteilung der Rotations-Schwingungs-Eigenfunktionen (5) resultiert, wenn der oben angegebene Satz über die Aufspaltung des Produktes zweier

* Vgl. F. Hund, l. c.

entarteter Eigenfunktionen benutzt wird; dann ergibt sich nämlich, daß von den Eigenfunktionen z. B. antisymmetrisch sind:

$$\tfrac{1}{6} \cdot x(n) + \tfrac{1}{6} \cdot y(n) + \tfrac{2}{3} z(n) \cdot \tfrac{1}{4} = \tfrac{1}{6}.$$

Diese Feststellung bedeutet, daß für die Verteilung der Symmetrie-Charaktere allein der Rotationsanteil maßgebend ist, eine Tatsache, die allgemein zu gelten scheint (vgl. S. 239).

Von dieser Tatsache machen wir Gebrauch, wenn wir wiederum unsere Resultate auf Molekeln vom Typus NH_3 erweitern wollen. Denn nach dieser Erkenntnis ist es überflüssig, die Normalkoordinaten des schwingenden Systems und die Verteilung der Symmetrie-Charaktere der Schwingungs-Eigenfunktionen im einzelnen zu kennen; es genügt zu wissen, daß $x(n) + y(n) + z(n) = 1$ sein muß.

Was die Rotations-Eigenfunktionen betrifft, so bleibt, wie oben angegeben, die Verteilung (3) bestehen, da auch in diesem Falle als Modell des rotierenden Moleküls ein symmetrischer Kreisel angenommen werden kann. Also ergibt sich auch für die hier besprochenen Moleküle (z. B. NH_3) das Resultat, daß für die Gesamtheit der Rotations-Schwingungs-Eigenfunktionen die oben angegebene Verteilung (5) gilt.

Aber es tritt doch bei solchen Molekeln insofern ein wesentlicher Unterschied gegen die dreiatomige Molekel auf, als die Zahl der vorhandenen Eigenfunktionen sich hier verdoppelt. Es ist nämlich eine zuerst von F. Hund* betonte Tatsache, daß Molekeln vom Typus NH_3 (wie alle Molekeln mit räumlicher Anordnung) nicht durch die Normalkoordinaten eindeutig charakterisiert sind, sondern daß bei Vertauschung zweier gleicher Kerne zu jeder Gleichgewichtsanordnung eine Spiegelbild-Isomere existiert. Da so zu jedem Symmetrie-Charakter gleichzeitig der reziproke auftritt, haben wir jedem Term das Gewicht 2 beizulegen. Diese Verdopplung des Gewichts macht sich im Endresultat dadurch bemerkbar, daß der durch Anwendung des Pauli-Prinzips (bzw. der Bose-Einsteinschen Statistik) auftretende Reduktionsfaktor $1/\sigma$ (siehe S. 228 und 239) in solchen Fällen durch $2/\sigma$ ersetzt werden muß, was einer Halbierung der Symmetriezahl äquivalent ist.

5. Der Kern-Spin. Ist ein Kern-Spin vorhanden, so nehmen wir für die Spins der drei gleichen Atome je zwei Einstellungsmöglichkeiten an, was in der überwiegenden Mehrzahl der beobachteten Fälle realisiert ist. Wenn wir eine symbolische Eigenfunktion für den Kern-Spin ein-

* l. c.

führen — α für die eine, β für die andere Richtung —, so erhalten wir für die drei gleichen Kerne folgende acht Spin-Eigenfunktionen*:

$$\left.\begin{aligned} &\beta_1\beta_2\beta_3,\\ &\alpha_1\beta_2\beta_3 + \alpha_2\beta_1\beta_3 + \alpha_3\beta_1\beta_2,\\ &\beta_1\alpha_2\alpha_3 + \beta_2\alpha_1\alpha_3 + \beta_3\alpha_1\alpha_2,\\ &\alpha_1\alpha_2\alpha_3. \end{aligned}\right\} \quad (6\,\mathrm{A})$$

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_1\beta_2\beta_3 + \varepsilon_i\alpha_2\beta_1\beta_3 + \varepsilon_i^2\alpha_3\beta_1\beta_2,\\ &\alpha_1\alpha_2\beta_3 + \varepsilon_i\alpha_2\alpha_3\beta_1 + \varepsilon_i^2\alpha_3\alpha_1\beta_2. \end{aligned}\right\} \quad (6\,\mathrm{B})$$

Hierbei sind die $\varepsilon_i (i = 1, 2)$ dritte Einheitswurzeln. Von diesen acht Eigenfunktionen sind vier (6 A) in den Kernen symmetrisch, vier (6 B) entartet.

Existieren außer den drei gleichen Kernen in der Molekel noch k andere Kerne, die $Z_i (i = 1 \ldots k)$ verschiedene Einstellungsmöglichkeiten haben mögen und entsprechend Z_i Eigenfunktionen, so sind von den Gesamt-Spin-Eigenfunktionen:

$$\text{symmetrisch: } \tfrac{1}{2}\cdot 8 \prod_{i=1}^{k} Z_i,$$

$$\text{entartet: } \tfrac{1}{2}\cdot 8 \prod_{i=1}^{k} Z_i.$$

Zum Schluß müssen wir die Gesamt-Eigenfunktion aus den fünf genannten Eigenfunktionen der einzelnen Freiheitsgrade zusammensetzen. Bei der Betrachtung der Symmetrie-Charaktere genügt es, das Produkt von Schwingungs-Rotations- und Kern-spin-Funktion zu berücksichtigen. Hierbei ergeben sich — zunächst wieder für die dreiatomige Molekel — die aus der folgenden Tabelle ersichtlichen Möglichkeiten:

	$\psi_S \cdot \psi_{Rot}$	ψ_K
symmetrisch:	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}\cdot 8$,
antisymmetrisch:	$\frac{1}{6}$	—
entartet:	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}\cdot 8$.

Von der Gesamtheit der totalen Moleküleigenfunktion ist, wenn ein Kern-Spin vorhanden ist,

$$\begin{aligned} &\text{symmetrisch: } \tfrac{1}{6}\cdot 8,\\ &\text{antisymmetrisch: } \tfrac{1}{6}\cdot 8,\\ &\text{entartet: } \tfrac{2}{3}\cdot 8. \end{aligned}$$

* Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1926.

Als Endergebnis erhalten wir die Zahl der Zellen oder Eigenfunktionen, die zu einer Translationsenergie zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$, zu einer durch p, τ charakterisierten Rotation, zu einer durch n_ξ, n_η, n_ζ charakterisierten Schwingung gehören, nämlich:

$$\left.\begin{array}{l}\text{wenn ein Kern-Spin existiert}\\ \qquad G_{A_3} = \frac{8}{6}\,2\,(2p+1)\,g_s \cdot g_E\, d\varepsilon,\\ \text{wenn kein Kern-Spin existiert}\\ \qquad G_{A_3} = \frac{1}{6}\,2\,(2p+1)\,g_s \cdot g_E\, d\varepsilon.\end{array}\right\} \tag{7}$$

Für Molekeln vom Typus NH_3 ist der oben erwähnte Faktor 2 einzufügen; also gilt hier,

$$\left.\begin{array}{l}\text{wenn ein Kern-Spin existiert:}\\ \qquad \bar{G}_{XA_3} = 2 \cdot \frac{8}{6}\,\varepsilon \,.\, 2\,(2p+1)\,\bar{g}_s \bar{g}_{E_3}\, d\varepsilon,\\ \text{wenn für die drei gleichen Atome kein}\\ \quad \text{Kern-Spin existiert:}\\ \qquad \bar{G}_{XA_3} = 2 \cdot \frac{1}{6}\,\varepsilon \cdot 2\,(2p+1)\,\bar{g}_s \bar{g}_{E_3}\, d\varepsilon.\end{array}\right\} \tag{7 a}$$

Auch für Molekeln vom Typus CH_4 (Tetraeder-Anordnung) lassen sich die analogen Gedankengänge durchführen, wenn die Ergebnisse einer Arbeit von K. Ehlert* benutzt werden; es seien hier nur die Resultate angegeben. Für die Verteilung der Gesamtheit der Molekül-Eigenfunktionen auf die fünf Symmetrie-Charaktere $\overline{1234}$; $\overline{123}$, 4; $\overline{12}$, $\overline{34}$; $\overline{12}$ {34}; {1234} ist, wie man sich leicht ausrechnen kann, wiederum der Rotationsanteil allein maßgebend. Sowohl dem symmetrischen Charakter $\overline{1234}$ wie dem antisymmetrischen {1234} gehören je $1/24$ aller Molekül-Eigenfunktionen an; hierbei muß wiederum berücksichtigt werden, daß wegen des Vorhandenseins der Spiegelbild-Isomeren alle Terme mit dem Gewicht 2 zu belegen sind. Infolgedessen ergibt sich, wenn man beachtet, daß als Modell des rotierenden Moleküls hier ein Kugelkreisel anzunehmen ist, dessen $p$ter Rotationszustand $2\,(2p+1)^2$-fach entartet ist, für die Zellenzahl eines CH_4-Moleküls:

$$\left.\begin{array}{l}\text{wenn ein Kern-Spin existiert:}\\ \qquad G_{XA_4} = 2 \cdot \frac{16}{24}\,\varepsilon \cdot 2\,(2p+1)^2\, g_s g_{E_4}\, d\varepsilon,\\ \text{wenn für die vier gleichen Atome kein}\\ \quad \text{Kern-Spin existiert:}\\ \qquad G_{XA_4} = 2 \cdot \frac{1}{24}\,\varepsilon \cdot 2\,(2p+1)^2\, g_s \cdot g_{E_4}\, d\varepsilon.\end{array}\right\} \tag{7 b}$$

* K. Ehlert, ZS. f. Phys. **51**, 6, 1928.

§ 2. Berechnung des Dissoziationsgleichgewichtes. Nachdem wir uns darüber klar geworden sind, wieviel Phasenzellen einem einzelnen gegebenen Molekül zur Verfügung stehen, gehen wir daran, die Verteilung der Moleküle über die vorhandenen Phasenzellen zu berechnen.

Da die Dissoziation niemals bei tiefen Temperaturen stattfindet, können wir immer die Boltzmannsche Verteilung als gültig annehmen.

Für die Zahl der dreiatomigen Moleküle, die eine Energie U besitzen, hat man anzusetzen:

$$N_{A_3}^U = G_{A_3} \cdot e^{\frac{f_3 - U}{kT}}, \tag{8}$$

wo f_3 als die freie Energie pro Molekül bezeichnet werden kann.

Die Energie U setzt sich additiv zusammen aus den Einzelenergien:

$$U = D_3 + \bar{\varepsilon} + \varepsilon_S + \varepsilon_R, \tag{9}$$

wo D_3 die Dissoziationsarbeit, $\bar{\varepsilon}$ die Energie der Translation, ε_S die der Schwingung, ε_R die der Rotation ist.

Um die Gesamtzahl der Moleküle zu erhalten, muß über alle U summiert werden, es ist also:

$$N_{A_3} = \Sigma G_{A_3} \cdot e^{\frac{f_3 - U}{kT}},$$

oder unter Benutzung von (7) und (9)

$$N_{A_3} = e^{\frac{f_3 - D_3}{kT}} \cdot \Sigma g_e \cdot e^{-\frac{\bar{\varepsilon}}{kT}} \cdot \Sigma e^{-\frac{\varepsilon_S}{kT}} \Sigma e^{-\frac{\varepsilon_R}{kT}} \cdot 2(2p+1) \cdot g_E \cdot \begin{Bmatrix} \frac{8}{6} \\ \frac{1}{6} \end{Bmatrix},$$

je nachdem, ob ein Kern-Spin vorhanden ist oder nicht.

Die erste Summe ergibt

$$\frac{(2\pi m_3 kT)^{3/2}}{h^3} \cdot V.$$

In der zweiten Summe ist zu setzen:

$$\varepsilon_S = [n_\xi v_\xi + (n_\eta + n_\zeta) v_\eta] \cdot h,$$

da wir die Schwingung harmonisch annehmen.

Die zweite Summe ergibt also:

$$\Sigma = \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu_\xi}{kT}}}\right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot \nu_\eta}{kT}}}\right)^2.$$

Die dritte Summe lautet unter Benutzung von (1) und (7):

$$\Sigma = \sum_0^\infty 2(2p+1) e^{-\frac{h^2 \cdot p(p+1)}{8\pi^2 A \cdot kT}} \sum_0^p e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 kT}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\tau^2}.$$

Für große T kann die Summe durch das Integral ersetzt werden; es ist also:

$$\Sigma \sim 2\int_0^\infty (2p+1)\,e^{-\alpha\,.\,p(p+1)}\,dp \int_0^p e^{-\beta\tau^2}\,d\tau,$$

wo $\alpha = \frac{1}{A}\frac{h^2}{8\pi^2 kT}$ und $\beta = \left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)\frac{h^2}{8\pi^2 kT}$ ist.

Durch Umkehrung der Integrationsfolge erhält man:

$$\Sigma \sim 2\int_0^\infty d\tau\,.\,e^{-\beta\tau^2}\int_{p=\tau}^\infty dp\,.\,(2p+1)\,e^{-\alpha\,.\,p(p+1)}.$$

Dieses Integral läßt sich nach einigen Substitutionen auf das Gaußsche Fehler-Integral zurückführen; man erhält schließlich:

$$\Sigma = \sqrt{\pi}\,\frac{e^{\frac{\alpha^2}{4(\alpha+\beta)}}}{\alpha\sqrt{\alpha+\beta}}\left\{1-\Phi\left(\frac{\alpha}{2\sqrt{\alpha+\beta}}\right)\right\},$$

wenn Φ die Fehlerfunktion bedeutet. Im $\lim T \to \infty$ sind α und $\beta \ll 1$. Daher ist in 1. Näherung

$$\Sigma = \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha\sqrt{\alpha+\beta}} = \frac{16\sqrt{2}\,\pi^{7/2}(kT)^{3/2}\sqrt{A^2C}}{h^3}.$$

Somit ergibt sich schließlich aus (8)

$$N_{A_3} = e^{\frac{f_3-D_3}{kT}}\,\frac{(2\pi m_3 kT)^{3/2}}{h^3}\cdot V\cdot\left(\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_\xi}{kT}}}\right)\left(\frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu_\eta}{kT}}}\right)^2$$
$$\cdot\,\frac{16\sqrt{2}\,\pi^{7/2}(kT)^{3/2}\sqrt{A^2C}}{h^3}\cdot g_{E_3}\begin{Bmatrix}8\\1\\\frac{1}{6}\end{Bmatrix},$$

je nachdem, ob ein Kern-Spin vorhanden ist oder nicht.

Also ist:

$$\ln N_{A_3} = \frac{f_3-D_3}{kT} - \ln\left(1-e^{-\frac{h\nu_\xi}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_\eta}{kT}}\right)^2 + \ln\begin{Bmatrix}2^3\\1^3\end{Bmatrix}$$
$$+\ln V\,.\,T^3 + \ln g_{E_3} + \ln\frac{64\pi^5 k^3\sqrt{m_3{}^3A^2C}}{h^6(3\,.\,2)}.$$

Für Molekeln vom Typus NH_3 ist bei N_{NH_3} ein Faktor 2 hinzuzufügen; es gilt:

$$\ln N_{XA_3} = \frac{\overline{f_3}-\overline{D_3}}{kT} - \ln\left(1-e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_2}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu_3}{kT}}\right)^2\left(1-e^{-\frac{h\nu_4}{kT}}\right)^3$$
$$+\ln\begin{Bmatrix}2^3\\1^3\end{Bmatrix}z + \ln V\,.\,T^3 + \ln\bar{g}_{E_3} + \ln\frac{64\pi^5 k^3\sqrt{\bar{m}_3{}^3\,\overline{A^2}\,\overline{C}}}{h^6(3\,.\,2)} + \ln 2.$$

Für Molekeln vom Typus CH_4 gilt:

$$\ln N_{XA_4} = \frac{f_4 - D_4}{kT} - \ln\left(1-e^{-\frac{h\bar{\nu}_1}{kT}}\right)^3\left(1-e^{-\frac{h\bar{\nu}_2}{kT}}\right)^3\left(1-e^{-\frac{h\bar{\nu}_3}{kT}}\right)^2\left(1-e^{-\frac{h\bar{\nu}_4}{kT}}\right)$$
$$+ \ln\begin{Bmatrix}2^4\\1^4\end{Bmatrix}\varepsilon + \ln V.T^3 + \ln g_{E_4} + \ln\frac{64\pi^5k^3\sqrt{m_4^3G^3}}{h^6.24} + \ln 2.$$

Nach Gibson und Heitler* ist:

$$\ln N_{A_2} = \frac{f_2 - D_2}{kT} - \ln\left(1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) + \ln\begin{Bmatrix}2^2\\1^2\end{Bmatrix} + \ln V.T^{5/2} + \ln g_{E_2}$$
$$+ \ln\frac{16\sqrt{2}\sqrt{m_2^3}.J.\pi^{7/2}.k^{5/2}}{h^5.2}.$$

Für Molekeln vom Typus H_2O ergibt sich nach analogen Methoden:

$$\ln N_{XA_2} = \frac{\bar{f}_2 - \bar{D}_2}{kT} - \ln\left(1-e^{-\frac{h\nu'}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu''}{kT}}\right)\left(1-e^{-\frac{h\nu'''}{kT}}\right)$$
$$+ \ln\begin{Bmatrix}2^2\\1^2\end{Bmatrix}\varepsilon + \ln V.T^3 + \ln\bar{g}_{E_2} + \ln\frac{64\pi^5k^3\sqrt{\bar{m}_2^3A'B'C'}}{h^6.2}.$$

Für Atome ist:

$$\ln N_A = \frac{f_1}{kT} + \ln\begin{Bmatrix}2\\1\end{Bmatrix} + \ln V.T^{3/2} + \ln g_{E_1} + \ln\frac{(2\,\mathrm{m}\pi k)^{3/2}}{h^3}.$$

Für mehratomige Moleküle kann man allgemein angeben:

$$\ln N = \frac{f_k - D_k}{kT} - \ln\Pi\left(1-e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) + \ln\Pi z_i + \ln V.T^3 + \ln g_E$$
$$+ \ln\frac{64\pi^5k^3\sqrt{m_k^3ABC}}{h^6.\sigma^*}.$$

Hierbei hat sich für den Reduktionsfaktor $\frac{1}{\sigma^*}$ ergeben:

für Molekeln vom Typus XA_2: $\frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{2}$,

„ „ „ „ A_3: $\frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{6}$,

„ „ „ „ XH_3: $\frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{3}$,

„ „ „ „ CH_4: $\frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{12}$ (Tetraeder),

CH_4: $\frac{1}{\sigma^*} = \frac{1}{8}$ (Pyramide).

* l. c. S. 470.

Werden diese mit der neuen Statistik abgeleiteten Ergebnisse mit den aus der klassischen Statistik folgenden verglichen, so ergibt sich in den hier betrachteten Fällen Übereinstimmung der Resultate, wenn als allgemeine Definition der quasiklassischen Symmetriezahl σ^* diejenige von Schottky* übernommen wird:

„Die Symmetriezahl ist eine Reduktionszahl des Phasenraumes der Rotationsbewegung eines Moleküls. Diese Reduktionszahl ist offenbar gleich der Gesamtzahl der Vertauschungsmöglichkeiten gleicher Teilchen in den Molekülen, die zu einer auch durch bloße Drehung erreichbaren Stellung der Atome im Raum führen würden."

Mit den oben abgeleiteten Werten für die Molekülzahlen N_{Ai} läßt sich jedes Dissoziationsgleichgewicht zwischen den betrachteten Molekülsorten ohne weiteres angeben. Wir beschränken uns hier beispielsweise auf die Ausrechnung des Gleichgewichts der Reaktion:

$$2\,A_3 = 3\,A_2.$$

Die Gleichgewichtsbedingung läßt sich so formulieren, daß die freie Energie zweier A_3-Moleküle gleich der dreier A_2-Moleküle ist; also:

$$2 f_{A_3} = 3 f_{A_2}.$$

Führen wir die Partialdrucke ein $p_{A_i} = \frac{kT}{V} \cdot N_{A_i}$, so ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K:

$$\ln K = \ln \frac{(p_{A_2})^3}{(p_{A_3})^2} = \frac{2\,D_3 - 3\,D_2}{kT} + \ln \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_\zeta}{kT}}\right)^2 \left(1 - e^{-\frac{h\nu_\eta}{kT}}\right)^4}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^3}$$

$$+ \tfrac{5}{2} \ln kT + \ln \frac{(4J)^3 \cdot m^{3/2} \cdot \pi^{1/2}}{A^2\, C\, (3h)^3} + 3 \lg g_{E_2} - 2 \ln g_{E_3} + \ln \frac{(6)^2}{(2)^3};$$

hierbei ist m die Masse eines Atoms A.

Wie man sieht, ist das Ergebnis unabhängig davon, ob die Atome einen Kern-Spin besitzen oder nicht.

Anmerkung bei der Korrektur: Der allgemeine Ausdruck für den Reduktionsfaktor $1/\sigma^*$, welcher sich aus den neuen Statistiken ergibt, läßt sich durch folgende Betrachtung herleiten:

n gleiche Teilchen mögen sich in einer geometrisch festgelegten Gleichgewichtsanordnung befinden. Durch Vertauschung der Teilchen ergeben sich $n!$ Zustände oder Eigenfunktionen mit Symmetriecharakteren, die auf die g-Partitiones der Zahl n verteilt werden können. Nach be-

* W. Schottky, Thermodynamik 1929, S. 260.

kannten Sätzen entfällt von der Gesamtheit der Eigenfunktionen auf die Partitio τ der Bruchteil $b_\tau = \frac{f_\tau^2}{\sum_1^g f_\tau^2}$, wenn f_τ der Entartungsgrad der zu τ gehörigen Eigenfunktionen ist. Da aber speziell in der Rotationseigenfunktion nicht alle Kernvertauschungen kenntlich gemacht werden können, sondern nur die Vertauschungen, die einer Rotation äquivalent sind („interne" Permutation), so muß b_τ mit einem Gewichtsfaktor k multipliziert werden, welcher das Verhältnis aller zu den „internen" Permutationen angibt und von der geometrischen Form der Gleichgewichtsanordnung abhängt.

So ergibt sich für die Verteilung der Gesamteigenfunktionen auf die Partitiones 1, 2 ... g folgendes Bild:

Ψ_{Rot}	$\Psi_S \cdot \Psi_{El} \cdot \Psi_K$,
$k \cdot \frac{f_1^2}{\sum_1^g f_\tau^2}$	x_1,
$k \cdot \frac{f_2^2}{\sum_1^g f_\tau^2}$	x_2,
. . . . .	
$k \cdot \frac{f_g^2}{\sum_1^g f_\tau^2}$	x_g;

Hierbei ist x_τ der auf die Partitio τ entfallende Bruchteil der Eigenfunktionen, die den S-, K-, El-Freiheitsgraden zugeordnet werden; definitionsgemäß muß $\sum_1^g x_\tau = 1$ sein.

Wir machen von den g^2-Möglichkeiten der Produktbildung Gebrauch und sondern gemäß der Forderung der neuen Statistiken aus den Produkteigenfunktionen diejenigen aus, die sich bei Kernvertauschung symmetrisch bzw. antisymmetrisch verhalten. Hierbei ergibt sich, daß symmetrische Produkteigenfunktionen nur resultieren können bei Multiplikation von Teileigenfunktionen gleicher Partitiones, antisymmetrische Produkt-Eigenfunktionen nur bei Multiplikation von Teileigenfunktionen reziproker Partitiones. Es ist ferner leicht einzusehen, daß von je

f_τ^2-Produkteigenfunktionen, die durch Multiplikation der Teileigenfunktionen gleicher (reziproker) Partitiones entstehen, nur eine symmetrisch (antisymmetrisch) ist.

So ergibt sich das Resultat, daß von der Gesamtheit der Produkteigenfunktionen

$$\text{symmetrisch sind } k \cdot \frac{1}{\sum_1^g f_\tau^2} (x_1 + x_2 + \cdots x_g),$$

$$\text{antisymmetrisch sind } k \cdot \frac{1}{\sum_1^g f_\tau^2} (x_1 + x_2 + \cdots x_g).$$

Der Reduktionsfaktor lautet also

$$\frac{\sum_1^g f_\tau^2}{k} = \frac{n!}{k}.$$

Maßgebend für diesen Reduktionsfaktor ist, wie man sieht, allein der Rotationsanteil oder die Zahl und geometrische Anordnung der Teilchen.

So ist z. B. bei CH_4

für Tetraederanordnung $\sigma^z = 12$ (Kugelkreisel),

für Pyramidenanordnung $\sigma^z = 8$ (symmetrischer Kreisel).

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität Nr. 14.)

Eine Methode zur direkten Messung der Intensitätsverteilung in Molekularstrahlen.

Von **John B. Taylor***, zurzeit in Hamburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1929.)

Nach Langmuir gibt jedes auf einen glühenden Wolframdraht treffende Alkaliatom ein Elektron ab und geht als positives Ion fort. Stellt man einen solchen Draht in den Weg eines Molekularstrahls aus Alkaliatomen, so gibt der vom Draht ausgehende positive Ionenstrom direkt die Zahl der pro Sekunde auf den Draht auftreffenden Alkaliatome. Die experimentelle Verifizierung dieser Methode ergab, daß so Intensitätsmessungen leicht und mit großer Genauigkeit (ein Promille) durchführbar sind. Als Beispiel wurde die magnetische Aufspaltung von Kalium gemessen.

Für die Weiterentwicklung der Molekularstrahlenmethode ist es von größter Wichtigkeit, Methoden zur quantitativen Intensitätsmessung der Strahlen zu entwickeln. Das ist bisher nur bei Strahlen aus Gasen bzw. Dämpfen möglich gewesen, deren Intensität man mißt, indem man den Strahl auf die Öffnung eines sonst allseitig geschlossenen Gefäßes auftreffen läßt und den dadurch in dem Gefäß erzeugten Druck mißt**.

Hier soll über die Ausarbeitung einer weiteren Methode berichtet werden, die auf Untersuchungen von Langmuir und seinen Mitarbeitern beruht***. Diese haben gezeigt, daß jedes Alkaliatom, das auf einen glühenden Wolframdraht ($T > 1600^0$) trifft, ein Elektron an den Draht abgibt und als positives Ion fortgeht. Umgibt man den Draht mit einem negativ geladenen Zylinder, so gibt der zwischen Draht und Zylinder fließende positive Ionenstrom die Zahl der pro Sekunde auf den Draht auftreffenden Atome. Stellt man also einen solchen Draht — mit geeignet durchbohrtem Zylinder — in den Weg eines Molekularstrahls, so mißt man bei bekannten Drahtdimensionen direkt die Intensität des Strahls, d. h. die Zahl der pro Sekunde auf das Quadratzentimeter auftreffenden Atome.

---

* National Research Fellow in Chemistry.

** F. Knauer u. O. Stern, U. z. M. 10, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929 (s. a. Voltakongreß 1927); T. H. Johnson, Phys. Rev. **31**, 103. 1927.

*** I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Science **57**, 58, 1923; Proc. Roy. Soc. **21**, 380, 1923; K. H. Kingdon, Phys. Rev. **23**, 778, 1924; T. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 579, 1926 (Messung kleiner Dampfdrucke von Rb und Cs); H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. **201**, 47, 1926.

Daß diese Methode für Molekularstrahlen gut meßbare Ströme geben muß, zeigt das folgende Zahlenbeispiel. Aus den zahlreichen Experimenten, bei denen der Strahl auf einer gekühlten Fläche niedergeschlagen wurde, wissen wir, daß unter normalen Bedingungen für den direkten Strahl eine Intensität, bei der etwa $2 \cdot 10^{14}$ Atome pro sec auf das Quadratzentimeter treffen, leicht erreichbar ist (Bildung einer einfach molekularen Schicht in etwa 5 Sekunden, Erscheinungszeit 10 bis 15 Sekunden). Hat der Draht einen Durchmesser von 0,05 mm und das vom Strahl getroffene Stück eine Länge von 4 mm, so treffen auf den Draht pro Sekunde $5 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}4 \cdot 2 \cdot 10^{14} = 4 \cdot 10^{11}$ Atome auf. Geht jedes Atom als Ion weg, so gibt das einen Strom von etwa $6 \cdot 10^{-8}$ Amp.

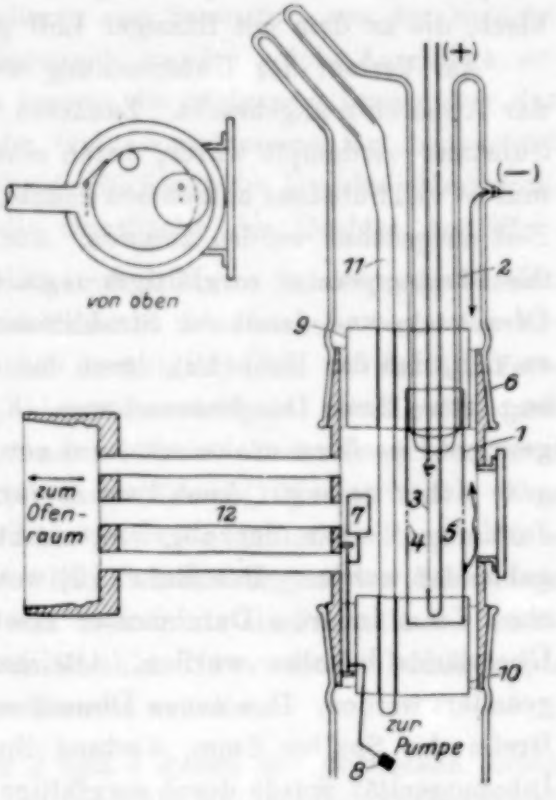


Fig. 1.

Apparatur. Um die neue Methode auszuprobieren, wurde die vom Verfasser zur Untersuchung des magnetischen Moments des Lithiumatoms benutzte Apparatur* auf folgende einfache Weise modifiziert (Fig. 1).

In den Auffangeraum wurde statt des Auffangebleches das neue Auffangesystem, bestehend aus Wolframdraht (3) und umgebendem Zylinder (1), mit Hilfe des Glasschiffes (6) eingesetzt. Der Zylinder (1) aus Nickelblech paßte auf das Glasrohr (2) und wurde so festgehalten. Die Zuleitungen zum Wolframdraht (3) waren in demselben Glasrohr (2) eingeschmolzen. Der Zylinder hatte einen Durchmesser von 2 cm, der Wolframdraht einen Durchmesser von 0,05 mm. Der Zylinder hatte zwei Löcher (4) und (5). Durch (4) lief der Strahl auf den Draht und durch (5) hindurch konnte die Lage des Drahtes mikroskopisch festgestellt werden. Das Rohr (2) saß exzentrisch, so daß durch Drehung des Schiffes (6) der Draht senkrecht zum Strahl verschoben werden und seine Intensität von Punkt zu Punkt ausgemessen werden konnte. Eine zwischen Draht und Zylinder

* J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **52**, 486, 1929.

gelegte Potentialdifferenz von 10 Volt genügte, um Sättigungsstrom zu erhalten. Er wurde mit einem Galvanometer hoher Empfindlichkeit ($4 \cdot 10^{-11}$ Amp.) von Hartmann und Braun gemessen. Die Klappe (7), die durch Vermittlung des Eisenstäbchens (8) mit Hilfe eines kleinen Magnets betätigt wurde, erlaubte es, den Strahl abzublenden, um die Nullage des Galvanometers zu kontrollieren. Zum Wegfangen von Fettdämpfen dienten die — später angebrachten — Ringe (9) und (10) aus Kupferblech, die an dem mit flüssiger Luft gekühlten Glasrohr (11) saßen.

Im Verlauf der Untersuchung wurden noch einige Änderungen an der Apparatur angebracht. Zunächst wurde der alte Ofen, aus dem die Substanz verdampft wurde, durch einen größeren ersetzt, der etwa fünfmal so viel Substanz aufnehmen konnte, wodurch die Versuche über längere Zeit ausgedehnt werden konnten. Auch mußte bei den jetzigen Versuchen die Ofentemperatur sorgfältiger reguliert werden, um Schwankungen des Ofendrucks und damit der Strahlintensität zu vermeiden. Ferner zeigte es sich, daß das Rohr (12), durch das der Strahl im Magnetfeld lief, zu eng (etwa 2 mm Durchmesser) war. Es war schwierig, das enge Röhrchen genügend hoch zu evakuieren, um vor Streuung des Strahls durch Restgase sicher zu sein. Auch kam es vor, daß bei nicht ganz symmetrischer Justierung einer der abgelenkten Strahlen durch die Rohrwand abgeblendet wurde. Das Rohr (12) wurde deshalb durch ein weiteres von etwa 7 mm innerem Durchmesser ersetzt, wodurch die eben erwähnten Übelstände behoben wurden. Gleichzeitig mußten auch die Polschuhe geändert werden. Ihre neuen Dimensionen waren: Länge 6 cm (wie früher), Breite des Spaltes 8 mm, Abstand Spaltebene — Schneide 4 mm. Die Inhomogenität wurde durch sorgfältige Messung der Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes in der Symmetrieebene zu $1{,}75 \cdot 10^4$ Gauß/cm bestimmt. Der Strahl lief in dem Bereich konstanter Inhomogenität, der von früheren Messungen her gut bekannt war.

Verlauf der Versuche. Zuerst wurde Kalium untersucht. Es ist schon von Leu* und vom Verfasser** untersucht worden und war deshalb als Probesubstanz besonders geeignet. Die Versuche verliefen — abgesehen davon, daß als Auffänger keine gekühlte Platte, sondern der Wolframdraht verwendet wurde — genau wie früher. Das Kalium wurde bei derselben Ofentemperatur (etwa 600° K) verdampft.

Der Auffangedraht wurde zunächst bei hoher Temperatur (über 2000° K) ausgeglüht und dann bei etwa 1600° K gehalten. Die ersten

* U. z. M. 4, ZS. f. Phys. **41**, 551, 1927.

** J. B. Taylor, Phys. Rev. **28**, 576, 1926.

Versuche ergaben ein negatives Resultat, der Ausschlag des Galvanometers war Null. Offenbar war der Draht irgendwie unrein, wahrscheinlich nicht thoriumfrei. Es wurde daher versucht, mit einer Sauerstoffschicht auf dem Draht zu arbeiten. Zu diesem Zweck wurde bei kaltem Draht Luft in den Apparat gelassen. Dabei sollte sich der Draht mit einer Sauerstoffschicht bedecken. Dann wurde wieder evakuiert und der Draht erhitzt, doch wurde darauf geachtet, daß die Drahttemperatur nie über 1500° K stieg, um Abdissoziieren von Sauerstoff aus der Schicht zu vermeiden. Unter diesen Bedingungen wurden sofort Anschläge erhalten. Am Anfang des Versuches konnte die steigende Temperatur des Ofens leicht durch den steigenden Galvanometerausschlag beobachtet werden. Leider änderte sich die Empfindlichkeit des Drahtes allmählich, wahrscheinlich weil Fettdämpfe die Oberfläche des Drahtes angriffen.

Es wurde dann thorfreier Wolframdraht (von Osram) angewendet. Dieser ergab bereits ohne Sauerstoffschicht Ionenströme von der erwarteten Größe. Doch erwies es sich auch hierbei als notwendig, Fettdämpfe zu beseitigen, da diese (Kohlenwasserstoffgase) den Draht stark karbonisierten und seinen Widerstand erhöhten. Deshalb wurden jetzt die obenerwähnten, gekühlten Kupferringe (9) und (10) eingeführt*. Nun blieb während der Dauer eines Versuches (etwa 6 Stunden) die Empfindlichkeit des Drahtes völlig konstant. Die Schwankungen der Ausschläge waren kleiner als ein Millimeter, also kleiner als ein Promille der maximalen Intensität des unabgelenkten Strahls. Unter diesen Bedingungen wurden die unten wiedergegebenen Kurven erhalten.

Versuchsergebnisse. Fig. 2 und 3 geben die gemessene Intensitätsverteilung für den unabgelenkten und den abgelenkten Kaliumstrahl. Die Ordinaten sind die Galvanometerausschläge in Zentimeter, die Abszissen die Verschiebungen des Drahtes in Zehntelmillimetern. Die gestrichelte Kurve in Fig. 2 ist das geometrisch-optisch berechnete Bild. Die nahe Übereinstimmung zwischen der berechneten und gemessenen Kurve, besonders der lineare Abfall im Halbschatten bei der letzteren, spricht für die Proportionalität zwischen Galvanometerausschlag bzw. Ionenstrom und Intensität, wie nach Langmuir zu erwarten. Vorbehaltlich einer genaueren Prüfung wird man also schon jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, daß die Methode eine quantitative Intensitätsmessung darstellt. Kleine Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Kurve

* Die eben besprochenen Effekte (Sauerstoffschicht, Fettdämpfe) sind von Langmuir, Kingdon u. a. untersucht und diskutiert worden (l. c.).

dürften von kleinen Schwankungen der Ofentemperatur herrühren. Die schwachen „Schwänze“ zu beiden Seiten des unabgelenkten Strahls sind offenbar noch gestreute Moleküle. Das zeigt die Kurve in Fig. 4, die

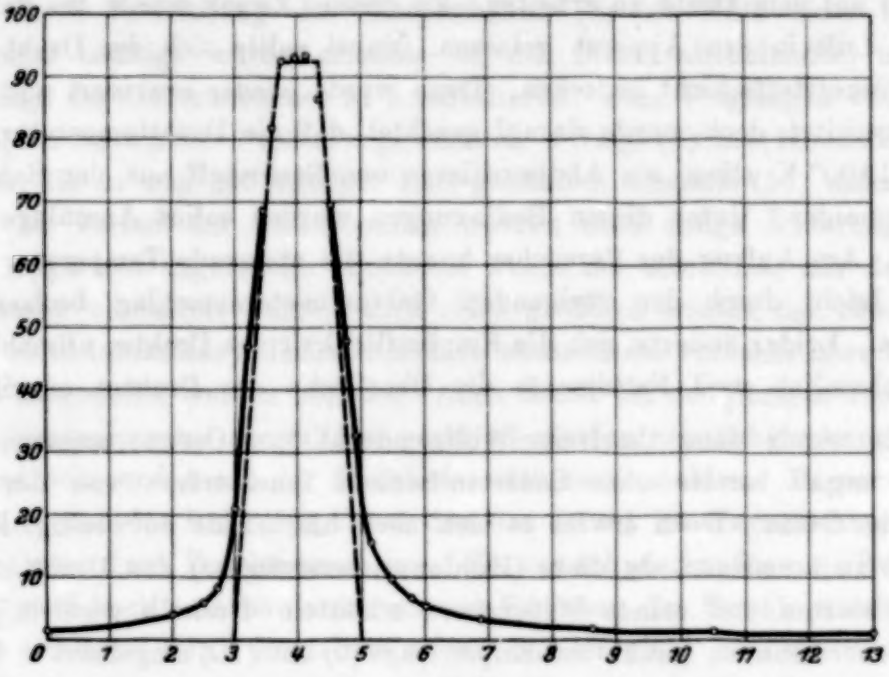


Fig. 2.

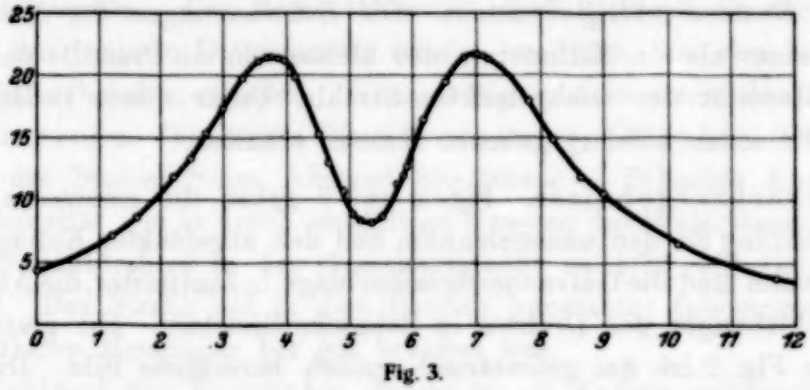


Fig. 3.

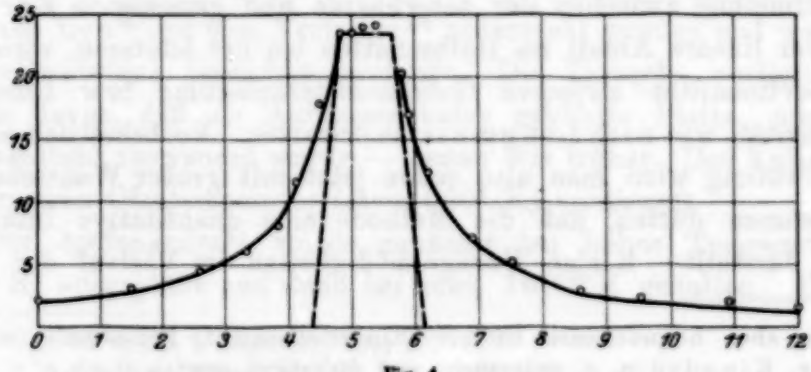


Fig. 4.

bei schlechtem Vakuum aufgenommen wurde. Hier haben die „Schwänze" den gleichen allgemeinen Verlauf, sind nur sehr viel intensiver.

Die Punkte in Fig. 3 für den abgelenkten Strahl wurden direkt nach denen für den unabgelenkten Strahl gemessen. Es wurde nur das Magnetfeld eingeschaltet und dann wieder der Draht von Punkt zu Punkt verschoben. Der Ionenstrom änderte sich sofort, wenn der Draht in eine neue Lage gebracht wurde.

Fig. 5 zeigt einen unabgelenkten Strahl für Lithium. Hier war es notwendig, den Draht mit einer Sauerstoffschicht zu bedecken, um einen positiven Ionenstrom zu erhalten. Die Werte waren ebenso reproduzierbar wie bei Kalium mit dem reinen Wolframdraht. Messungen am abgelenkten Lithiumstrahl wurden ebenfalls begonnen, konnten aber aus Zeitmangel nicht mehr beendet werden. Bei Lithium ist es wünschenswert, besonders genaue Messungen auszuführen, um die Entscheidung über die Existenz eines Kernmoments (von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons) zu ermöglichen. Die hier aufgenommenen Intensitätskurven ermöglichen eine ganz strenge Auswertung. Aus der gemessenen Intensitätsverteilung des unabgelenkten Strahls berechnet man für irgend ein magnetisches Moment die Intensitätsverteilung des abgelenkten Strahles und findet durch Probieren dasjenige magnetische Moment, für das die berechnete Intensitätsverteilung mit der gemessenen übereinstimmt. Leider ist diese strenge Rechnung ziemlich langwierig und konnte aus Zeitmangel bisher noch nicht durchgeführt werden. Sie soll in einem Nachtrag zum vorliegendem Artikel gegeben werden.

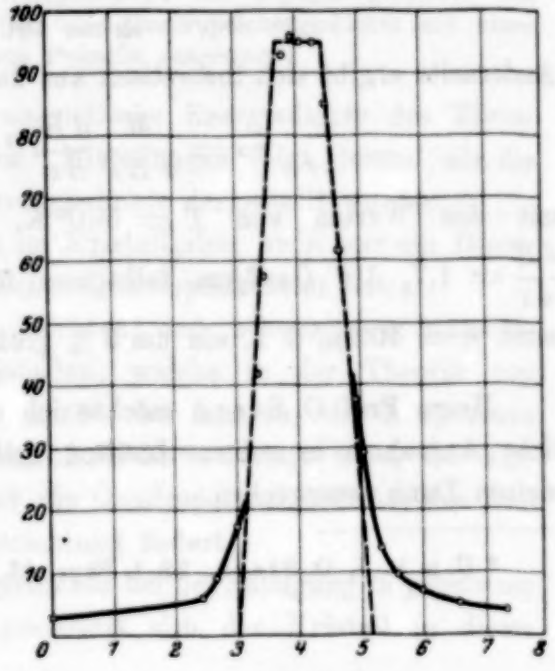


Fig. 5.

Hier soll nur die vereinfachte Rechnung wie früher durchgeführt werden, bei der die Ablenkung der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit aus zwei Stellen gleicher Intensität am innern und am äußeren Rande des abgelenkten Strahls berechnet wird. Diese Stellen sind aus der Kurve

Fig. 3 genauer und sicherer zu entnehmen als die Sichtbarkeitsgrenzen beim niedergeschlagenen Strich. Man entnimmt aus der Kurve Fig. 3 z.B., daß für $s_1 = 60\,\mu$ die Stelle gleicher Intensität am äußeren Rande bei $s_2 = 315\,\mu$ liegt, und aus der Kurve Fig. 2, daß die mittlere halbe Strichbreite $a = 100\,\mu$ ist. Daraus folgt nach der Formel*

$$\left[e^{-\frac{s\alpha}{s_1+a}}\left(1+\frac{s\alpha}{s_1+a}\right)+e^{-\frac{s\alpha}{a-s_1}}\left(1+\frac{s\alpha}{a-s_1}\right)\right]$$
$$=\left[e^{-\frac{s\alpha}{s_2+a}}\left(1+\frac{s\alpha}{s_2+a}\right)-e^{-\frac{s\alpha}{s_2-a}}\left(1+\frac{s\alpha}{s_2-a}\right)\right]$$
$$s\alpha = 390\,\eta.$$

Anderseits ergibt sich theoretisch aus der Formel:

$$s\alpha = \frac{M}{4RT}\frac{dH}{ds}\,l_1^2\left(1+\frac{2l_2}{l_1}\right)$$

mit den Werten von $T = 560^0$ K, $l_1 = 6$ cm, $l_2 = 3{,}4$ cm und $\frac{dH}{ds} = 1{,}7_5 \cdot 10^4$ Gauß/cm, falls man für M ein Bohrsches Magneton setzt, $s = 402\,\mu$, d. h. ein um 3% größerer Wert.

Herrn Prof. O. Stern möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und sein Interesse an der Arbeit meinen Dank aussprechen.

* U. z. M. 5, O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms.

Von N. S. Akulov in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juni 1929.)

Es wird das Quadrupolmoment des Eisenatoms aus zwei voneinander unabhängigen Beobachtungsmethoden bestimmt; erstens nach der Flächengröße zwischen den auf verschiedene Feldrichtungen sich beziehenden Kurven für die dem Felde parallele Magnetisierungskomponente und zweitens nach dem Verlauf der Magnetisierungskurven für die zum Felde normale Komponente. Die Dipolenergiedichte des körperzentrierten Gitters wird exakt und die Quadrupolenergiedichte mit einer Genauigkeit von einem Promille ausgewertet.

Einleitung. Die innere magnetische Energiedichte des Eiseneinkristalls kann, wie aus früheren* Mitteilungen folgt, formal als die Summe der Dipol- und Quadropolenergiedichte dargestellt werden.

Dies zeigt, daß das Eisenion im Kristallgitter nicht nur ein Dipolmoment, sondern auch ein magnetisches Quadrupolmoment hat.

Die Existenz der sogenannten „leichten" und „schwierigen" Magnetisierungsrichtungen in Eiseneinkristallen, welche in der Theorie von P. Weiss durch die verschiedene Größe des inneren, durch spontane Magnetisierung entstehenden „Molekularfeldes" erklärt wird, ist ausschließlich dadurch verursacht, daß die Quadrupolenergiedichte des Kristalls sich mit der Magnetisierungsrichtung ändert.

Je größer die Quadrupolenergiedichte bei der Sättigung in gegebener Richtung ist, desto schwerer magnetisiert sich der Kristall in dieser Richtung.

Quantitativ wird diese Beziehung durch den Satz ausgedrückt, daß die Fläche zwischen zwei beliebigen Kurven für parallele Komponenten der entsprechenden Änderung der Quadrupolenergiedichte des Kristalls gleich ist.

Die Dipolenergiedichte spielt hier keine Rolle, da sie von der Magnetisierungsrichtung unabhängig ist.

Der Verlauf der Magnetisierungskurven wird somit nicht durch die Größe des Molekularfeldes, sondern hauptsächlich durch die Inhomogenität dieses Feldes bestimmt.

Die Magnetostriktion wird ebenfalls durch die Inhomogenität des inneren Magnetfeldes verursacht.

---

* N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928, hier als I. zitiert; **54**, 582, 1929, hier als II. zitiert. Siehe auch G. S. Mahayani, Phil. Trans. (A) **228**, 63, 1929.

Dieser Umstand erklärt den merkwürdigen Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Magnetisierungs- und Magnetostriktionskurven, der früher festgestellt wurde.

Die Nichtberücksichtigung dieser Inhomogenität ist eine der Ursachen, warum frühere Molekulartheorien in den meisten Fällen unzulänglich waren.

Die Energiedichte des körperzentrierten Dipolgitters. Mit Hilfe der früher * eingeführten Tensoren ${}^2Q$ und ${}^2R$ mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} Q_{ij} &= \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2} \mathfrak{q}_i^l \mathfrak{q}_j^l, \\ R_{ij} &= \varepsilon^5 \sum_l{}' g_2(\varepsilon|\mathfrak{r}^l|)\, \mathfrak{r}_i^l \mathfrak{r}_j^l \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

kann die Selbstenergiedichte des einfachen Dipolgitters (Partikelmoment p parallel $\mathfrak{s}$) folgenderweise dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} U' &= \tfrac{1}{2} N p^2 [({}^2Q' - {}^2R')\,\mathfrak{s}\mathfrak{s} + R_0' - Q_0'], \\ \text{wo} \quad R_0' &= \varepsilon^3 \sum_l{}' g_1(\varepsilon|\mathfrak{r}^l|) \quad \text{und} \quad Q_0' = \frac{4\varepsilon^3}{3\sqrt{\pi}}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Zwischen Q_{ij}' und R_{ij}' kann man eine Beziehung aufstellen, die in einigen Fällen den Wert der Energiedichte ohne Summation der Reihen erhalten läßt.

Wir benutzen zu diesem Zwecke die bekannte Identität

$$\frac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} \sum_l e^{-\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|} = \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + i(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}. \tag{3}$$

Setzt man hier $\mathfrak{r} = 0$, und schreibt man die Glieder für $\mathfrak{r}^l = 0$ gesondert, so ergibt sich

$$\frac{4\varepsilon^3}{\sqrt{\pi}} + 2\varepsilon^3 \sum_l{}' \Phi_1 = \frac{4\pi}{\Delta} + \frac{4\pi}{\Delta} \sum_l{}' e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}.$$

Wenn wir die rechte Seite dieser Beziehung mit $|\mathfrak{q}^l|^2$ multiplizieren und dividieren, so bekommen wir mit Benutzung von (1)

$$Q_0' + 2\varepsilon^3 \sum_l \Phi_1 = \frac{4\pi}{\Delta} + Q_{11}' + Q_{22}' + Q_{33}'. \tag{4}$$

Da weiter *

$$g_2(\varepsilon|\mathfrak{r}^l|) = \frac{1}{\varepsilon^2|\mathfrak{r}^l|^2}[3 g_1(\varepsilon|\mathfrak{r}^l|) + 2\Phi_1(\varepsilon|\mathfrak{r}^l|)], \tag{5}$$

* I., l. c.

so bekommt man aus (1) und (2)

$$R'_{11} + R'_{22} + R'_{33} = 3\,R'_0 + 2\,\varepsilon^3 \sum_l{}' \Phi_1(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l|). \tag{6}$$

Aus (4) und (6) folgt die Beziehung

$$Q'_{11} + Q'_{22} + Q'_{33} = -\frac{4\pi}{\Delta} + R'_{11} + R'_{22} + R'_{33} + 3\,Q'_0 - 3\,R'_0. \tag{7}$$

Im Falle des regulären Gitters ist

$$\mathfrak{r}^l = h\,(l_1\mathfrak{i}_1 + l_2\mathfrak{i}_2 + l_3\mathfrak{i}_3), \quad \mathfrak{q}^l = \frac{2\pi}{h}\,(l_1\mathfrak{i}_1 + l_2\mathfrak{i}_2 + l_3\mathfrak{i}_3),$$

wo

$$l_k = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

Es ergibt sich also aus (1)

$$\left.\begin{aligned} Q'_{11} &= Q'_{22} = Q'_{33}, \\ R'_{11} &= R'_{22} = R'_{33}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Nebenkomponenten sind gleich Null. Demnach erhalten wir aus (2)

$$U' = \tfrac{1}{2}\,N p^2\,(Q'_{11} - R'_{11} + R'_0 - Q'_0). \tag{9}$$

Aus (7), (8) und (9) folgt

$$U' = -\frac{2\pi}{3}\,J'^2_0. \tag{10}$$

Dies ist die bekannte Formel, welche von H. Lorenz erhalten wurde.

Für die Energiedichte des körperzentrierten Gitters bekommt man die analoge Formel

$$U = -\frac{2\pi}{3}\,J_0^2; \quad J_0 = p\,N. \tag{11}$$

Diese Methode läßt die Auswertung der Dipolenergiedichte auch in anderen komplizierteren Fällen sehr vereinfachen.

Die Energiedichte des körperzentrierten Quadrupolgitters. Die Energiedichte eines einfachen Quadrupolgitters kann folgenderweise dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} T_{qu} = \frac{1}{2}\,N m^2 \Bigg\{ &\frac{\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2}}{|\mathfrak{q}^l|^2}\,(s, \mathfrak{q}^l)^4 + \frac{1}{4}\,\varepsilon^9 \sum_l{}' (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l)^4\, g_4(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l|) \Bigg| \\ &- \frac{3}{2}\,\varepsilon^7 \sum_l{}' (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l)^2\, g_3(\varepsilon\,|\mathfrak{r}^l|) + \frac{3}{4}\,\varepsilon^5 \sum_l{}' g_2(\varepsilon\,|\,\mathfrak{r}^l\,|) - \frac{6}{5\sqrt{\pi}}\,\varepsilon^5 \Bigg\}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Hier bedeutet N die Zahl der Partikeln in der Volumeneinheit des Gitters, m die Größe des Quadrupolmoments, s den Einheitsvektor, dem das Quadrupolmoment parallel ist. ε ist ein Parameter, von dem das Endresultat unabhängig sein soll.

Die Funktionen g_i können mit Hilfe der einfachen Rekursionsformel berechnet werden:

$$\left.\begin{aligned} g_{n+1} &= \frac{1}{x^2}\,[(2n+1)\,g_n + 2^n \Phi_1], \\ \text{wo} \qquad g_0 &= \frac{1}{x}\,(1-\Phi). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Hier ist Φ das Fehlerintegral und Φ_1 seine erste Ableitung. Im Falle des regulären Gitters wird

$$\mathfrak{r}^l = h \sum_k l_k \mathfrak{i}_k \quad \text{und} \quad \mathfrak{q}^l = \frac{2\pi}{h} \sum_k l_k \mathfrak{i}_k.$$

Setzt man diese Werte in (12) ein, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} T_{qu} &= K_0' + 2K'(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2), \\ \text{wo} \qquad K_0' &= \frac{1}{2} A_0' N \frac{m^2}{h^5} \quad \text{und} \quad K = \frac{1}{2} A' N \frac{m^2}{h^5}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die dimensionslosen Zahlen A_0' und A' wurden für zwei Trennungsstellen ausgewertet und sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

	A_0'	A'	A_0''	A''
$\varepsilon = \frac{2}{h}$	18,65	— 46,63	— 37,30	93,23
$\varepsilon = \frac{3}{h}$	18,64	— 46,64	— 37,29	93,25
Mittelwerte	18,645	— 46,635	— 37,295	93,24

Für die Energiedichte zweier einfacher Quadrupolgitter aufeinander haben wir die folgende Formel:

$$\left.\begin{aligned} T_{qu}'' &= N m m' \Big\{ \frac{\pi}{\Delta} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{1}{4\varepsilon^2}|\mathfrak{q}^l|^2 + \mathfrak{i}(\mathfrak{q}^l \mathfrak{r})}}{|\mathfrak{q}^l|^2} (\mathfrak{s}'\mathfrak{q}^l)^2 (\mathfrak{s}'\mathfrak{q}^l)^2 \\ &+ \frac{1}{4}\varepsilon^9 \sum_l g_4(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)(\mathfrak{s}', \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})^2 (\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})^2 \\ &- \frac{1}{4}\varepsilon^7 \sum_l g_3(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)[(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})^2 + (\mathfrak{s}', \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})^2 \\ &+ 4(\mathfrak{s}, \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})(\mathfrak{s}', \mathfrak{r}^l - \mathfrak{r})(\mathfrak{s}, \mathfrak{s}')] + \frac{1}{4}\varepsilon^5 \sum_l g_2(\varepsilon|\mathfrak{r}^l - \mathfrak{r}|)[1 + 2(\mathfrak{s}\mathfrak{s}')^2] \Big\}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Setzt man in diesen Formeln

$$\mathfrak{r} = \frac{1}{2} h (\mathfrak{i}_1 + \mathfrak{i}_2 + \mathfrak{i}_3), \quad \mathfrak{r}^l = h \sum_k l_k \mathfrak{i}_k \quad \text{und} \quad \mathfrak{q}^l = \frac{2\pi}{h} \sum_k l_k \mathfrak{i}_k,$$

so bekommt man für den Fall $m = m'$ und $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}'$:

$$\left.\begin{aligned} T''_{qu} &= K''_0 + 2K''(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2), \\ \text{wo} \quad K''_0 &= A''_0 N \frac{m^2}{h^5} \quad \text{und} \quad K'' = A'' N \frac{m^2}{h^5}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Die Zahlen A''_0 und A'' sind in der Tabelle 1 auch angegeben.

Die Quadrupolenergiedichte des körperzentrierten Gitters kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$T_{qu} = T''_{qu} + 2T'_{qu}.$$

Durch Benutzung von (14) und (16) erhält man also

$$\left.\begin{aligned} T_{qu} &= aK + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2), \\ \text{wo} \quad K &= A \frac{m^2}{h^5}, \\ \text{dabei} \quad A &= 46{,}6 \quad \text{und} \quad a = 2{,}00. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die gesamte innere magnetische Energiedichte des Eiseneinkristalls. Die Energiedichte des bis zur Sättigung magnetisierten Kristalls kann also laut Früherem mit Benutzung von (11) und (17) folgenderweise dargestellt werden:

$$\left.\begin{aligned} T &= K_0 + 2K(s_1^2 s_2^2 + s_2^2 s_3^2 + s_3^2 s_1^2), \\ \text{wo} \quad K_0 &= 2K - \frac{2\pi}{3} J_0^2 \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

und

$$K = 46{,}6 \cdot \frac{m^2}{h^5}. \tag{19}$$

Als spezielle Fälle ergibt die Formel (18) für die (100)-Ebene

$$T_\varphi = K_0 + \frac{K}{4}(1 - \cos 4\varphi), \tag{a}$$

für die (110)-Ebene

$$T_\varphi = K_0 + \frac{K}{4}(\tfrac{7}{4} - \cos 2\varphi - \tfrac{3}{4}\cos 4\varphi) \tag{b}$$

und für die (111)-Ebene

$$T_\varphi = K_0 + \frac{K}{2}. \tag{c}$$

φ ist der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und einer der Hauptachsen des Kristalls.

Bestimmung der Größe des magnetischen Quadrupolmoments des Eisenatoms. Auf Grund der Beziehung*

$$\sigma_A - \sigma_B = T_A - T_B, \tag{20}$$

wo $\sigma_A - \sigma_B$ die Fläche zwischen zwei Kurven für die parallele Komponente ist, wurden früher die Formeln zur Berechnung dieser Fläche gegeben und dann mit den Beobachtungsangaben von Honda und Kaya verglichen.

Die dabei erhaltenen Werte des Parameters K sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Symmetrieebene	Magnetisierungsrichtung φ	$(\sigma - \sigma_0) \cdot 10^{-5}$	$K \cdot 10^{-5}$ [Erg]
(100)	[110]	1,21	2,42
(110)	[110]	1,15	2,30
(100)	Für verschiedene φ		1,91
(110)			1,67
(110)	[111]	1,48	2,22

Nimmt man für K den Mittelwert

$$\overline{K} = 2{,}11 \cdot 10^5 \tag{P}$$

und für die Gitterkonstante den Wert $h = 2{,}86 \cdot 10^{-8}$, so bekommt man mit Benutzung der Beziehung (19) für das Quadrupolmoment des Eisenions den Wert**

$$\underline{m = 4{,}50 \cdot 10^{-29}}. \tag{P'}$$

Das Quadrupolmoment des Ions kann auch nach dem Verlauf der Kurven für die Normalkompomente der Magnetisierung bestimmt werden.

Für die (100)-Ebene wurde von G. S. Mahayani*** folgende überraschend einfache Formel erhalten:

$$H J_n = K \sin 4\varphi. \tag{a'}$$

Die Endformeln für die anderen Symmetrieebenen können am einfachsten folgenderweise ermittelt werden. Schreibt man die Bedingung, daß die Summe der inneren und der äußeren Energiedichte des Kristalls einen Minimumwert hat:

$$\frac{d}{d\varphi}\left[T_\varphi - H J_0 \cos(\psi - \varphi)\right] = 0,$$

* II., l. c.

** In elektromagnetischen Einheiten.

*** l. c.

wo $\psi - \varphi$ der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung und dem äußeren Magnetfeld ist, so bekommt man mit Benutzung von (b) für die (110)-Ebene

$$H J_n = \frac{K}{4} (2 \sin 2\varphi + 3 \sin 4\varphi) \qquad (b')$$

und für die (111)-Ebene

$$J_n = 0. \qquad (c')$$

Diese Formeln gelten dabei nur für die starken Magnetfelder, und sie stehen in diesem Falle in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

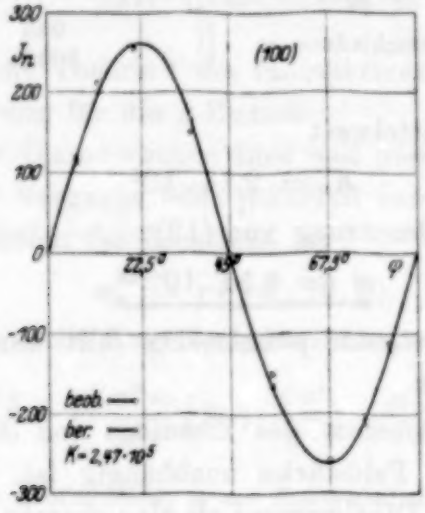


Fig. 1.

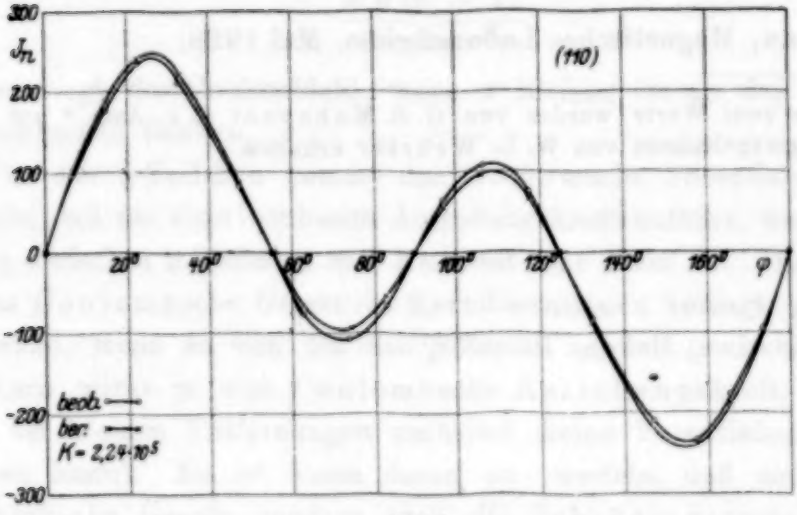


Fig. 2.

Die nach diesen Formeln berechneten Kurven sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

Die Kreise entsprechen den Beobachtungsangaben von Honda und Kaya.

Die Bedingung (c') wird auch durch die Erfahrung bestätigt.

Die durch diesen Vergleich der Theorie mit der Beobachtung für die Normalkomponente erhaltenen Werte des Parameters K sind in der Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Symmetrieebene	Richtung des äußeren Feldes ψ	H (Gauß)	$K \cdot 10^{-5}$
(100)	22° 30′	für verschiedene H	2,33 *
(100)	22° 30′	für verschiedene H	1,49 *
(100)	für verschiedene ψ	943	2,47
(110)	für verschiedene ψ	1038	2,24

Nimmt man als Mittelwert

$$\overline{K} = 2{,}14 \cdot 10^{5} \qquad \text{(N)}$$

an, so ergibt sich mit Benutzung von (19)

$$m = 4{,}54 \cdot 10^{-20}. \qquad \text{(N')}$$

Die Richtung des Quadrupolmoments fällt mit der Richtung des Dipolmoments zusammen.

Da das Quadrupolmoment des Eisenions von der Magnetisierungsrichtung und von der Feldstärke unabhängig ist, so kann man dies Moment ebenso wie das Dipolmoment als eine charakteristische Konstante des Eisenions ansehen.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, Mai 1929.

* Diese zwei Werte wurden von G. S. Mahayani (l. c. Anm. * auf S. 249) nach Messungsergebnissen von W. L. Webster erhalten.

Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Im Anschluß an die Gamowsche Idee wird eine quantenmechanische Erklärung des β-Zerfalls versucht. Die vorgeschlagene Beschreibung ermöglicht eine quantitative Untersuchung.

Die Gamowsche Theorie* des radioaktiven Zerfalls gibt eine sehr anschauliche Erklärung für die α-Emission.

Auf Grund der Gamowschen Idee soll hier eine Untersuchung des wellenmechanischen Vorgangs beim β-Zerfall versucht werden.

Die Wellenfunktion des Elektrons ist

$$\psi_n = \chi(r)\, Y_n(\vartheta, \varphi), \tag{1}$$

wo Y_n eine Laplacesche Kugelfunktion bedeutet. Für $\chi(r)$ gilt

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{n(n+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \tag{2}$$

(Ze = Ladung des Kernrestes, n = Azimutalquantenzahl). Die Zentrifugalkraft, deren Potential

$$\frac{h^2 n(n+1)}{8\pi^2 m r^2}$$

ist, überwiegt das Coulombfeld, wenn r kleiner ist als der Halbmesser der Bohrschen Bahnen.

Für das α-Teilchen kommt die Gamowsche Potentialschwelle so zustande, daß die Coulombsche Abstoßungskraft aufhört, wenn die Entfernung zwischen α-Teilchen und Kernrest sehr klein ist. Die Annahme, daß das Coulombsche Gesetz in Kerndimensionen versagt, genügt aber noch nicht, wenn es sich um den β-Zerfall handelt (zwischen Elektron und Kern wirkt je eine Coulombsche Anziehungskraft, deren Aufhören bei kleinen Entfernungen natürlich keine Potentialschwelle verursachen kann). Es ist kaum daran zu zweifeln, daß nicht nur das Coulombsche Gesetz, sondern auch die Schrödingersche Gleichung

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; **53**, 601, 1929; G. Gamow und F. G. Houtermans, ebenda **52**, 496, 1928; M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928; R. W. Gurney und E. U. Condon, Phys. Rev. **33**, 127, 1929; J. Kudar, ZS. f Phys. **53**, 134 und **54**, 297, 1929; Th. Sexl, ebenda **54**, 445, 1929; Chr. Møller, ebenda **55**, 451, 1929.

und damit auch die Diracsche Wellengleichung des Elektrons gewissermaßen als asymptotische Naturgesetze zu betrachten sind, deren Gültigkeitsbereich in den größeren, d. h. atomaren Dimensionen liegt, die aber in Kerndimensionen notwendigerweise versagen.

So gilt die Gleichung (2) nur außerhalb einer Kugel (also für $r > r_0$). Für $r < r_0$ werden die noch unbekannten Gesetze der Kerndimensionen gelten. Über die Zustände im Atomkern genügt uns eine sehr schematisierte Annahme, die wir wohl in Übereinstimmung mit der üblichen Auffassung folgendermaßen formulieren: das Elektron (oder α-Teilchen) verhält sich in dem radioaktiven Kern wie eine freie Partikel zwischen gewissermaßen durchlässigen Wänden. Es bleibt nun übrig, dieser Annahme einen mathematischen Ausdruck zu geben.

Die Wellenfunktion ist im Gültigkeitsbereich der Schrödingerschen Gleichung separierbar und der winkelabhängige Faktor ist nach (1) eine Kugelfunktion $Y_n(\vartheta, \varphi)$. Das innere Gebiet ($r < r_0$) ist zwar mit der Schrödingerschen Gleichung nicht zu beschreiben, aber wir müssen auf Grund der soeben formulierten Annahme die Fortsetzung der Wellenfunktion für $r < r_0$ suchen. Infolge der Separierbarkeit für $r > r_0$ ist es wohl für unsere Zwecke konsequent anzunehmen, daß die Winkelabhängigkeit auch für $r < r_0$ dieselbe bleibt. Das eigentliche Problem ist also die Fortsetzung von $\chi(r)$ zu finden. Diese Fortsetzung [nennen wir sie $X(r)$] muß im Nullpunkt regulär sein und den Zustand einer freien Partikel innerhalb einer Kugeloberfläche darstellen, wobei der Nullpunkt (Kernrest) eine gewisse ausgezeichnete Rolle spielen mag. Diesen Forderungen können wir möglichst im Rahmen der uns geläufigen Begriffe gerecht werden, indem wir aus (2) das Coulombpotential und das Zentrifugalglied (die ja beide in Kerndimensionen aufhören) einfach weglassen und für $X(r)$ die Gleichung

$$\frac{d^2X}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dX}{dr} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2} X = 0 \tag{3}$$

ansetzen. Die Fortsetzung der Wellenfunktion für $r < r_0$ ist dann

$$\Psi_n = X(r)\, Y_n(\vartheta, \varphi).$$

Diese genügt natürlich nicht der Schrödingerschen Gleichung, da (3) das Zentrifugalglied nicht enthält, sie ist aber ein adäquater Ausdruck für die oben erwähnten Bedingungen. Nun ist

$$X = C\frac{\sin(\alpha r)}{r}, \qquad \left(\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right) \tag{4}$$

die im Nullpunkt reguläre Lösung von (3).

Abgesehen von der Winkelabhängigkeit (die schon erledigt ist), haben wir es also mit einer Gleichung

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-U)\chi = 0$$

zu tun, worin

$$U = 0 \quad \text{für} \quad r < r_0$$

und

$$U = \frac{h^2 n(n+1)}{8\pi^2 m r^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad \text{für} \quad r > r_0.$$

Die Unstetigkeit der zweiten Ableitung von χ bei $r = r_0$ ist durchaus unwesentlich und rührt nur daher, daß wir von dem Übergang zwischen innerem und äußerem Gebiet nichts näheres voraussetzen wollen. Natürlich müssen χ und $d\chi/dr$ auch bei r_0 stetig sein.

Wir suchen Lösungen von (2), die im Unendlichen asymptotisch durch die weglaufende Welle

$$\frac{1}{r} e^{i(2\pi\nu t - \alpha r)}, \quad \left(\nu = \frac{E}{h}, \quad \alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right)$$

dargestellt sind und bei $r = r_0$ einmal stetig differenzierbar in (4) übergehen. So haben wir in $r = r_0$ zwei Bedingungen zu erfüllen, die gemeinsam die Konstante C in (4) bestimmen und den komplexen Eigenwert $E = E_0 + \frac{ih\lambda}{4\pi}$ quantisieren.

Die Diskussion der Gleichung (2) läßt sich wesentlich vereinfachen. Der springende Punkt ist nämlich, die Stetigkeitsforderung in r_0 zu erfüllen. Für diesen Zweck genügt es aber, wenn die Lösung nur in der Umgebung von r_0 streng ist. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß die Coulombkraft und die Zentrifugalkraft bei den Bohrschen Bahnen im Gleichgewicht sind; der Kernradius r_0, bei dem die atomaren Gesetze aufhören, ist nun sicher wesentlich kleiner, als der Halbmesser des ersten Bohrschen Kreises. So dürfen wir in (2) das Coulombpotential ohne Beeinträchtigung der Exaktheit weglassen. Dann haben wir

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left[\alpha^2 - \frac{n(n+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \\ &\left(\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

zu lösen. Die allgemeine Lösung von (5) läßt sich durch Besselsche Funktionen darstellen:

$$\chi = \frac{1}{\sqrt{r}}\left[A J_{n+1/2}(\alpha r) + B J_{-n-1/2}(\alpha r)\right], \tag{6}$$

wobei A und B willkürliche Konstanten sind. A und B sollen so bestimmt werden, daß (6) für $r \to \infty$ asymptotisch in

$$\frac{1}{r} e^{-i\alpha r}$$

übergeht. Das ist erreicht, wenn

$$\chi_n = \frac{1}{\sqrt{r}} [J_{n+1/2}(\alpha r) + i(-1)^n J_{-n-1/2}(\alpha r)] \tag{7}$$

angenommen wird. Es ist nämlich

$$J_{n+1/2}(x) + i(-1)^n J_{-n-1/2}(x) = H^2_{n+1/2}(x)$$

die Hankelsche Funktion, für welche

$$H^2_m(x) \underset{x \to \infty}{\longrightarrow} \frac{e^{-ix}}{\sqrt{x}}$$

gilt (von einem Zahlenfaktor abgesehen).

Aus den Stetigkeitsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} X(r_0) &= \chi_n(r_0), \\ \left.\frac{dX}{dr}\right|_{r_0} &= \left.\frac{d\chi_n}{dr}\right|_{r_0} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

folgt nach Eliminieren der Konstante C [vgl. (4)] die Gleichung für die Bestimmung der komplexen Eigenwerte.

Aus (8) ergeben sich bei jedem festgelegten Wert der Azimutalquantenzahl im allgemeinen mehrere Eigenwerte; andererseits kann n selber mehrere Werte annehmen. Dies steht jedenfalls in Übereinstimmung mit der Reichhaltigkeit der β-Strahlspektra. — Elektronen, deren Azimutalquant verschwindet, kommen beim β-Zerfall nicht vor, da für diese keine Potentialschwelle vorhanden ist.

Auf quantitative Folgerungen und auf die Behandlung des Problems unter Zugrundelegung der Diracschen Wellengleichung hoffe ich in einer späteren Mitteilung eingehen zu können.

Mein Aufenthalt in Berlin ist durch ein Stipendium des ungarischen Kultusministeriums ermöglicht.

Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 5. Juli 1929.)

Mit Hilfe des Begriffs der Parallelübertragung eines Halbvektors werden die Diracschen Gleichungen in allgemein invarianter Form geschrieben. Es werden der Energietensor gebildet und die makroskopischen sowie die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen aufgestellt. Die ersteren haben die gewöhnliche Form: Divergenz des Energietensors gleich der Lorentzkraft, und die letzteren sind im wesentlichen mit denen der geodätischen Linie identisch. Das Auftreten des Viererpotentials φ_l neben den Riccikoeffizienten γ_{ikl} in der Formel für die Parallelübertragung gibt einerseits einen einfachen geometrischen Grund für das Auftreten des Ausdrucks $p_l - \frac{e}{c}\varphi_l$ in der Wellengleichung und zeigt andererseits, daß die Potentiale φ_l, abweichend von Einsteins Auffassung, einen selbständigen Platz im geometrischen Weltbild haben und nicht etwa Funktionen der γ_{ikl} sein müssen.

In einer Arbeit von D. Iwanenko und dem Verfasser* wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Diracschen Matrizen eine rein geometrische Bedeutung haben. In einer anderen Arbeit** dieser Autoren wurde der Begriff der Parallelverschiebung eines Halbvektors (d. h. eines Quadrupels von Größen, die sich wie die Diracschen ψ-Funktionen transformieren) aufgestellt.

In einer weiteren Notiz*** hat ferner der Verfasser diesen Begriff zur Aufstellung der allgemein-relativistischen Wellengleichung des Elektrons angewandt und die makroskopischen Bewegungsgleichungen in der Einsteinschen Form abgeleitet.

Die vorliegende Arbeit ist eine vervollständigte Wiedergabe der in der letztgenannten Notiz gegebenen Betrachtungen.

1. Die Transformationseigenschaften der Diracschen ψ-Funktionen wurden eingehend von F. Möglich**** und J. v. Neumann† studiert.

---

* V. Fock und D. Iwanenko, Über eine mögliche geometrische Deutung der relativistischen Quantentheorie. ZS. f. Phys. **54**, 798, 1929.

** Dieselben, Géométrie quantique linéaire et déplacement parallèle. C. R. **188**, 1470, 1929. Diese Arbeit wurde am 20. Mai 1929 in der physikalischen Konferenz in Charkow vorgetragen.

*** V. Fock, Sur les équations de Dirac dans la théorie de relativité générale. C. R. **189**, 25, 1929.

**** F. Möglich, Zur Quantentheorie des rotierenden Elektrons. ZS. f. Phys. **48**, 852, 1928.

† J. v. Neumann, Einige Bemerkungen zur Diracschen Theorie des relativistischen Drehelektrons. Ebenda S. 868.

Eine besonders einfache Form erhält das Transformationsgesetz, wenn man für die ersten drei der Diracschen α-Matrizen die Ausdrücke

$$\alpha_1 = \sigma_1, \quad \alpha_2 = \varrho_3 \sigma_2, \quad \alpha_3 = \sigma_3 \tag{1}$$

und als vierte Matrix eine der Matrizen

$$\alpha_4 = \varrho_2 \sigma_2, \quad \alpha_5 = \varrho_1 \sigma_2 \tag{1*}$$

wählt †, wo $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die von Dirac eingeführten vierreihigen Matrizen sind.

Dann entspricht nämlich einer allgemeinen Lorentztransformation die folgende Transformation der ψ-Funktionen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1' &= \alpha \psi_1 + \beta \psi_2; \quad & \psi_3' &= \bar{\alpha} \psi_3 + \bar{\beta} \psi_4, \\ \psi_2' &= \gamma \psi_1 + \delta \psi_2; \quad & \psi_4' &= \bar{\gamma} \psi_3 + \bar{\delta} \psi_4. \end{aligned}\right| \tag{2}$$

Die komplexen Größen $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ genügen der Bedingung

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1 \tag{3}$$

und gehen im Falle einer rein räumlichen Drehung in die gewöhnlichen Parameter von Cayley und Klein über.

Bezeichnet man mit α_0 die Einheitsmatrix, so bilden die Größen

$$A_i = \bar{\psi} \alpha_i \psi \quad (i = 0, 1, 2, 3) \tag{4}$$

die Komponenten eines Vierervektors, und die Größen

$$A_4 = \bar{\psi} \alpha_4 \psi, \quad A_5 = \bar{\psi} \alpha_5 \psi \tag{4*}$$

sind Invarianten. Diese Tatsache läßt sich in Formeln wie folgt ausdrücken. Bezeichnet man die Transformation (2) mit S:

$$\psi' = S\psi, \quad \bar{\psi}' = \bar{\psi} S^+, \tag{5}$$

wo S^+ die zu S adjungierte (transponiert-konjugierte) Matrix bezeichnet, so gelten die Gleichungen:

$$S^+ \alpha_i S = \sum_{k=0}^{3} a_{ik} \alpha_k; \quad S^+ \alpha_4 S = \alpha_4; \quad S^+ \alpha_5 S = \alpha_5, \tag{6}$$

wo a_{ik} die Koeffizienten einer allgemeinen Lorentztransformation sind. Wegen

$$\bar{\psi}' \alpha_i \psi' = \bar{\psi} S^+ \alpha_i S \psi$$

transformieren sich daher die Größen (4) und (4*) nach den Formeln

$$A_i' = \sum_{k=0}^{3} a_{ik} A_k; \quad A_4' = A_4; \quad A_5' = A_5, \tag{7}$$

d. h. wie ein Vierervektor bzw. wie Invarianten. Da die in den ψ quadratischen Größen A_i $(i = 0, 1, 2, 3)$ einen Vierervektor bilden, wollen wir die Größen ψ mit den Transformationseigenschaften (2) als „Halbvektor" bezeichnen ††.

† Siehe V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit in der Diracschen Theorie des Elektrons. Anhang. Ebenda **55**, 127, 1929.

†† Diese Bezeichnung wurde von Herrn L. Landau eingeführt.

Die expliziten Ausdrücke für die Größen A_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) lauten:

$$\begin{aligned}
A_0 &= \bar{\psi}_1\psi_1 + \bar{\psi}_2\psi_2 + \bar{\psi}_3\psi_3 + \bar{\psi}_4\psi_4,\\
A_1 &= \bar{\psi}_1\psi_2 + \bar{\psi}_2\psi_1 + \bar{\psi}_3\psi_4 + \bar{\psi}_4\psi_3,\\
A_2 &= -i\bar{\psi}_1\psi_2 + i\bar{\psi}_2\psi_1 + i\bar{\psi}_3\psi_4 - i\bar{\psi}_4\psi_3,\\
A_3 &= \bar{\psi}_1\psi_1 - \bar{\psi}_2\psi_2 + \bar{\psi}_3\psi_2 - \bar{\psi}_4\psi_4,\\
A_4 &= -\bar{\psi}_1\psi_4 + \bar{\psi}_2\psi_3 + \bar{\psi}_3\psi_2 - \bar{\psi}_4\psi_1,\\
A_5 &= -i\bar{\psi}_1\psi_4 + i\bar{\psi}_2\psi_3 - i\bar{\psi}_3\psi_2 + i\bar{\psi}_4\psi_1.
\end{aligned}$$

An der Hand dieser Ausdrücke bestätigt man die folgende identische Beziehung zwischen den Größen A_i:

$$A_1^2 + A_2^2 + A_3^2 + A_4^2 + A_5^2 = A_0^2. \tag{8}$$

2. Wir haben die Transformationseigenschaften der ψ-Funktionen bei einer Lorentztransformation im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie betrachtet. Stellen wir uns auf den Standpunkt der allgemeinen Relativitätstheorie, so müssen wir, um den Begriff des Halbvektors einführen zu können, in jedem Raumzeitpunkt ein orthogonales (genauer pseudoorthogonales) Bezugssystem haben. Zu diesem Zwecke führen wir ein Netz von vier orthogonalen Kurvenkongruenzen ein und bezeichnen nach Einstein die Richtungen dieser Kongruenzen als „Beine". Die Betrachtungen des vorigen Paragraphen bleiben dann auch für den Fall der allgemeinen Relativitätstheorie gültig, wenn wir unter A_i die Komponenten eines Vektors nach den Beinen verstehen.

Wir numerieren die Beine mit lateinischen und die Koordinaten mit griechischen Indizes, die überall die Werte 0, 1, 2, 3 durchlaufen; bei der Summierung nach den lateinischen Indizes wird das Summenzeichen explizite angegeben, bei der Summierung nach den griechischen Indizes dagegen unterdrückt. Die Parameter der Kurvenkongruenzen bezeichnen wir mit h_k^α und die Momente mit $h_{k,\alpha}$. Da wir es mit einer indefiniten Metrik zu tun haben, führen wir mit Eisenhart* die Größen $e_1 = e_2 = e_3 = -1$; $e_0 = +1$ ein. Die Komponenten eines Vektors nach den Koordinatenrichtungen (A_α) und nach den Beinen (A'_k)** drücken sich dann die einen durch die anderen wie folgt aus:

$$A'_k = A_\alpha h_k^\alpha; \quad A_\alpha = \sum_k e_k A'_k h_{k,\alpha}. \tag{9}$$

---

* L. Eisenhart, Riemannian Geometry. Princeton 1926. — Siehe auch die vortreffliche Zusammenstellung der wichtigsten Formeln und Tatsachen in der Arbeit von T. Levi-Civita, „Vereinfachte Herstellung der Einsteinschen einheitlichen Feldgleichungen". Berl. Ber. 1929, S. 3.

** Die Bein- und die Koordinatenkomponenten werden im folgenden öfters mit einem und demselben Buchstaben bezeichnet; um Verwechslungen zu vermeiden, werden dabei die ersteren mit einem Strich versehen.

Bezeichnen wir mit ds_k die Beinkomponenten einer infinitesimalen Verschiebung, so folgt aus der Formel

$$\delta A_\alpha = \Gamma^\beta_{\alpha\sigma} A_\beta dx^\sigma; \quad \Gamma^\beta_{\alpha\sigma} = \left\{ {\alpha\ \sigma \atop \beta} \right\} \tag{10}$$

für die Änderung der Komponenten eines Vektors bei einer Parallelverschiebung der folgende Ausdruck für die Änderung seiner Beinkomponenten:

$$\delta A'_i = \sum_{kl} e_k e_l \gamma_{ikl} A'_k ds_l, \tag{11}$$

wo γ_{ikl} die von Ricci eingeführten Rotationskoeffizienten sind:

$$\gamma_{ikl} = (\nabla_\sigma h^\beta_i)\, h_{k,\beta} h^\sigma_l = (\nabla_\sigma h_{i,\beta})\, h^\beta_k h^\sigma_l. \tag{12}$$

Dabei bezeichnet ∇_σ die kovariante Ableitung nach x^σ.

3. Wir wollen nun die Änderung der Komponenten eines Halbvektors ψ bei einer infinitesimalen Parallelverschiebung betrachten. Für diese Änderung machen wir den Ansatz

$$\delta \psi = \sum_l e_l C_l ds_l \psi. \tag{13}$$

Die C_l sind Matrizen mit den Elementen $(C_l)_{m\,n}$, und unter $C_l\psi$ verstehen wir vier Funktionen, deren m-te durch die Formel

$$(C_l \psi)_m = \sum_{n=1}^{4} (C_l)_{m\,n} \psi_n$$

gegeben wird.

Die zu (13) konjugiert-komplexe Gleichung lautet:

$$\delta \bar\psi = \bar\psi \sum_l e_l C^*_l ds_l \tag{13*}$$

wo C^*_l die adjungierte Matrix bezeichnet. Nun ist durch das Gesetz (13) der Parallelverschiebung eines Halbvektors dasjenige eines Vektors bereits bestimmt; wir müssen nämlich haben:

$$\begin{aligned} \delta A'_i = \delta(\bar\psi \alpha_i \psi) &= \delta \bar\psi \alpha_i \psi + \bar\psi \alpha_i \delta \psi \\ &= \bar\psi \sum_l e_l (C^*_l \alpha_i + \alpha_i C_l) ds_l \psi. \end{aligned} \tag{14}$$

Soll diese Änderung mit der durch (11) gegebenen übereinstimmen, so müssen die C_l den Bedingungen

$$C^*_l \alpha_i + \alpha_i C_l = \sum_k e_k \alpha_k \gamma_{ikl} \tag{15}$$

genügen. Da ferner $A'_4 = \bar\psi \alpha_4 \psi$ und $A'_5 = \bar\psi \alpha_5 \psi$ Invarianten sind, so muß

$$\delta A'_4 = \bar\psi \sum_l e_l (C^*_l \alpha_4 + \alpha_4 C_l) ds_l \psi \tag{16}$$

und ebenso $\delta A'_5$ verschwinden, woraus die weiteren Bedingungen

$$C^*_l \alpha_4 + \alpha_4 C_l = 0; \quad C^*_l \alpha_5 + \alpha_5 C_l = 0 \tag{17}$$

folgen.

Man überzeugt sich unmittelbar, daß die allgemeine Lösung der Gleichungen (15) und (17) durch die Formel

$$C_l = \tfrac{1}{4} \sum_{m\,k} \alpha_m \alpha_k e_k \gamma_{m\,k\,l} + i \Phi_l' \tag{18}$$

gegeben wird, wo Φ_l' hermitische Matrizen sind, die mit allen α_i, sowie mit α_4 und α_5 vertauschbar sein müssen. Bleibt man im Gebiet der vierreihigen Matrizen, so folgt aus der Vertauschbarkeit mit allen α-Matrizen die Proportionalität mit der Einheitsmatrix. Betrachtet man dagegen Matrizen mit mehr als vier Reihen*, so ist der Fall nicht ausgeschlossen, daß die Φ_l' nicht der Einheitsmatrix proportional sind. Wir wollen bei den vierreihigen Matrizen bleiben und die Φ_l' als reelle Zahlen betrachten.

Zu beachten ist, daß die C_l die Matrizen α_4 und α_5 nicht enthalten, so daß sie die ersten zwei ψ-Funktionen unter sich und die letzten zwei unter sich transformieren. Wegen der Formeln (2) war das auch a priori zu erwarten.

4. Nachdem wir den Begriff der Parallelverschiebung eines Halbvektors aufgestellt haben, können wir denjenigen der kovarianten Ableitung $D_l' \psi$ eines Halbvektors ψ nach der Beinrichtung l durch die Formel

$$D_l' \psi = \frac{\partial \psi}{\partial s_l} - C_l \psi \tag{19}$$

definieren, wo $\dfrac{\partial \psi}{\partial s_l} = h_l^a \cdot \dfrac{\partial \psi}{\partial x^a}$ die Ableitung nach der Richtung des l-ten Beines bezeichnet. Die kovariante Ableitung eines Halbvektors nach der Koordinate x^a bezeichnen wir mit

$$D_a \psi = \frac{\partial \psi}{\partial x^a} - \Gamma_a \psi, \tag{19*}$$

wo zur Abkürzung

$$\Gamma_a = \sum_k e_k h_{k,\,a} C_k \tag{20}$$

gesetzt ist.

Betrachtet man für einen Augenblick den Raum als pseudoeuklidisch und setzt man $\gamma_{i\,k\,l}$ gleich Null, so wird der Ausdruck (20) für D_l' gleich

$$D_l' \psi = \frac{\partial \psi}{\partial s_l} - i \Phi_l' \psi.$$

Das ist aber gerade der Ausdruck, der in der Diracschen Gleichung vorkommt, wenn man unter Φ_l' die Größe

$$\Phi_l' = \frac{2\pi e}{hc} \varphi_l' \tag{21}$$

* Solche Matrizen könnten vielleicht bei gewissen Verallgemeinerungen der Diracschen Gleichung, z. B. auf das Zweikörperproblem, vorkommen.

versteht, wo φ_l' die Beinkomponente des Vektorpotentials bezeichnet. Wir wollen im folgenden an dieser physikalischen Interpretation der geometrischen Größen Φ_l' festhalten. Wir haben somit für das Auftreten des Vektorpotentials in der Diracschen Gleichung eine geometrische Deutung gewonnen; und zwar ist diese Deutung derart, daß das Potential auch dann von Null verschieden sein kann, wenn die die Größen γ_{ikl} enthaltenden Gravitationsglieder verschwinden.

Wenden wir uns nun der Formel (13) für $\delta\psi$ zu, so sehen wir, daß dort gerade die Weylsche lineare Differentialform

$$\sum_l e_l \varphi_l' d s_l = \varphi_i dx^i$$

auftritt, in Übereinstimmung mit der von Weyl ausgesprochenen Vermutung*. Das Auftreten der Weylschen Differentialform im Gesetz der Parallelverschiebung eines Halbvektors steht in enger Beziehung mit der vom Verfasser** und auch von Weyl (l. c.) bemerkten Tatsache, daß die Addition eines Gradienten zum Viererpotential der Multiplikation der ψ-Funktion mit einem Faktor vom absoluten Betrag 1 entspricht. Diese Tatsache wurde von Weyl als „Prinzip der Eichinvarianz" bezeichnet.

5. Der Begriff der kovarianten Ableitung eines Halbvektors ermöglicht es, die Diracsche Wellengleichung für das Elektron in der allgemeinen Relativitätstheorie aufzustellen. Zu diesem Zwecke betrachten wir den Operator

$$F\psi = \frac{h}{2\pi i}\sum_k e_k \alpha_k \left(\frac{\partial \psi}{\partial s_k} - C_k \psi\right) - mc\alpha_4 \psi. \tag{22}$$

Wir wollen zeigen, daß er selbstadjungiert ist***. Um dieses einzusehen, gehen wir von den Beinen zu den Koordinaten über und führen die Matrizen

$$\gamma^\sigma = \sum_k e_k \alpha_k h_k^\sigma \tag{23}$$

und die durch (20) definierten Matrizen Γ_a ein. Aus den Gleichungen (15) folgen analoge Beziehungen für die soeben eingeführten Matrizen

$$\Gamma_a^+ \gamma^\sigma + \gamma^\sigma \Gamma_a = -\nabla_a \gamma^\sigma. \tag{24}$$

Diese Formel läßt sich leicht beweisen, indem man auf die Definition (12) der γ_{ikl} zurückgeht.

---

* H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, § 19, S. 88. Leipzig 1928.

** V. Fock, Über die invariante Form der Wellen- und der Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt. ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926.

*** Das Wort „selbstadjungiert" verstehen wir hier in einem etwas erweiterten Sinne. Wir meinen nämlich darunter, daß der Ausdruck $\bar{\psi} F\psi - \overline{(F\psi)}\psi$ in Form einer (im allgemeinen vierdimensionalen) Divergenz geschrieben werden kann.

Durch die Koordinaten ausgedrückt, lautet der Operator F:

$$F\psi = \frac{h}{2\pi i}\gamma^\sigma\left(\frac{\partial\psi}{\partial x^\sigma} - \Gamma_\sigma\psi\right) - mc\alpha_4\psi. \tag{25}$$

Unter Beachtung von (24) beweist man leicht die Identität

$$\bar{\psi}F\psi - \overline{(F\psi)}\psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(\bar{\psi}\sqrt{g}\gamma^\sigma\psi), \tag{26}$$

wo g den Absolutwert der Determinante $\|g_{\varrho\sigma}\|$ bezeichnet. Diese Identität drückt die Tatsache aus, daß der Operator F selbstadjungiert ist. Diese Tatsache gestattet es, für die Diracsche Gleichung in der allgemeinen Relativitätstheorie den Ansatz

$$F\psi = 0 \tag{27}$$

zu machen. Genügt ψ dieser Gleichung, so folgt aus der Identität (26), daß die Divergenz des Stromvektors

$$S^\varrho = \bar{\psi}\gamma^\varrho\psi, \tag{28}$$

der wegen des hermitischen Charakters der Matrizen γ^ϱ offenbar reell ist, verschwindet:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(\sqrt{g}\,S^\sigma) = 0. \tag{29}$$

Es läßt sich leicht beweisen†, daß der Ansatz (25) und (27) für die Diracsche Gleichung nicht nur in bezug auf die Koordinatenwahl, sondern auch in bezug auf die Wahl der orthogonalen Kurvenkongruenzen invariant (genauer: kovariant) ist.

Zum Beweis bemerken wir zunächst, daß die Γ_σ eindeutig und übereinstimmend mit der früheren Definition (18), (20), (21) durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_\alpha^+\gamma^\sigma + \gamma^\sigma\Gamma_\alpha &= -\nabla_\alpha\gamma^\sigma \\ \frac{1}{4}\,\text{Spur}\,\Gamma_\sigma &= \frac{2\pi i e}{hc}\varphi_\sigma \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

definiert werden können. Führt man jetzt irgend ein neues Netz von Kurvenkongruenzen ein und bezeichnet man die auf dieses Netz bezüglichen Größen mit einem Stern, so sind die neuen Γ_σ^*-Lösungen der analogen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Gamma_\alpha^{*+}\gamma^\sigma + \gamma^{*\sigma}\Gamma_\alpha^* &= -\nabla_\alpha\gamma^{*\sigma} \\ \frac{1}{4}\,\text{Spur}\,\Gamma_\sigma^* &= \frac{2\pi i e}{hc}\varphi_\sigma \end{aligned}\right\} \tag{30*}$$

† Dieser Absatz (bis Ende des § 5) ist bei der Korrektur zugefügt.

Der Übergang zu neuen Beinrichtungen hat aber in jedem Raumzeitpunkt den Charakter einer lokalen Lorentztransformation. Folglich sind die neuen Komponenten des Halbvektors ψ^* und die neuen Matrizen $\gamma^{*\sigma}$ mit den alten ψ und γ^σ durch Relationen von der Form

$$\psi^* = S\psi; \qquad \gamma^\sigma = S^+ \gamma^{*\sigma} S \tag{31}$$

[vgl. Formeln (5) und (6)] verknüpft, wo S eine Matrix von der Form

$$S = \begin{Vmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \gamma & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{\alpha} & \bar{\beta} \\ 0 & 0 & \bar{\gamma} & \bar{\delta} \end{Vmatrix}, \qquad \alpha\delta - \beta\gamma = 1$$

mit variablen Elementen bezeichnet.

Das Transformationsgesetz für die Koeffizienten Γ_σ der Parallelübertragung lautet aber:

$$\Gamma_\sigma^* = S\Gamma_\sigma S^{-1} + \frac{\partial S}{\partial x^\sigma} S^{-1}, \tag{32}$$

denn dieser Ausdruck ist die eindeutige Lösung von (30*) †.

Es gilt ferner die Beziehung

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial x^\sigma} - \Gamma_\sigma \psi^* = S\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^\sigma} - \Gamma_\sigma \psi\right). \tag{33}$$

Bezeichnet man mit $F^* \psi^*$ den zu (25) analogen Ausdruck, den man bekommt, wenn man dort γ^σ, Γ_σ und ψ mit einem Stern versieht, so folgt aus (31) und (33)

$$F\psi = S^+ F^* \psi^*. \tag{34}$$

Die Gleichung $F\psi = 0$ ist also mit $F^*\psi^* = 0$ gleichbedeutend, was zu beweisen war.

6. In diesem Paragraphen wollen wir den Operator F in einer anderen Form darstellen, indem wir die in der Formel (22) auftretende Summe $\sum_k e_k \alpha_k C_k$ berechnen.

Um das Resultat in übersichtlicher Form darstellen zu können, verfahren wir folgendermaßen. Wir führen die Größen ε_{ijkl} ein, welche verschwinden sollen, wenn unter den Indizes $ijkl$ zwei gleiche vorkommen, und im Falle verschiedener Indizes gleich $+1$ oder -1 sind, je nachdem die Zahlenfolge $ijkl$ aus 0123 durch eine gerade oder eine ungerade Permutation hervorgeht. Mit Hilfe dieser Größen bilden wir den „Beinvektor"

$$f_i = \frac{1}{2} \sum_{jkl} e_j e_k e_l \varepsilon_{ijkl} \gamma_{jkl} \tag{35}$$

† Es gilt: Spur $\frac{\partial S}{\partial x^\sigma} S^{-1} = 0$.

mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} f_0 &= -e_0(\gamma_{123}+\gamma_{231}+\gamma_{312}),\\ f_1 &= -e_1(\gamma_{203}+\gamma_{032}+\gamma_{320}),\\ f_2 &= -e_2(\gamma_{301}+\gamma_{013}+\gamma_{130}),\\ f_3 &= -e_3(\gamma_{102}+\gamma_{021}+\gamma_{210}). \end{aligned}\right\} \tag{35*}$$

Beachten wir die Identitäten

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1\alpha_2\alpha_3 &= i\varrho_3\alpha_0,\\ \alpha_2\alpha_3 &= i\varrho_3\alpha_1,\\ \alpha_3\alpha_1 &= i\varrho_3\alpha_2,\\ \alpha_1\alpha_2 &= i\varrho_3\alpha_3, \end{aligned}\right\} \tag{1**}$$

die aus der Definition (1) der Matrizen α_i hervorgehen, so können wir die Summe $\sum_k e_k\alpha_k C_k$ in der Form

$$\sum_l e_l\alpha_l C_l = \sum_l e_l\alpha_l\left(i\Phi_l' - \frac{1}{2}\sum_j e_j\gamma_{jlj} - \frac{i}{2}\varrho_3 f_l\right) \tag{*}$$

schreiben. Wir bezeichnen

$$k_i = -\sum_j e_j\gamma_{jij} = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^\sigma}(\sqrt{g}\,h_i^\sigma) \tag{36}$$

und führen den Ausdruck (*) in (22) ein. Wir erhalten dann

$$F\psi = \sum_j e_j\alpha_j\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial s_j} - \frac{e}{c}\varphi_j'\psi + \frac{h}{4\pi i}k_j\psi\right) + \frac{h}{4\pi}\varrho_3\sum_j e_j\alpha_j f_j\psi - mc\alpha_4\psi. \tag{22*}$$

Wir bemerken, daß in diesem Ausdruck die erste und die zweite Summe einzeln selbstadjungierte Operatoren sind.

Falls alle Kongruenzen Normalenkongruenzen sind, verschwindet der „Beinvektor“ f_i, da jedes Riccisymbol γ_{ikl} mit drei verschiedenen Indizes einzeln verschwindet; ferner können wir dann die Hyperflächen, deren Normalen die Kurvenkongruenzen geben, als Koordinatenflächen wählen. Wir haben dann

$$ds^2 = \sum_j e_j H_j^2\,dx_j^2; \qquad \sqrt{g} = H_0H_1H_2H_3; \tag{37}$$

$$h_i^i = \frac{1}{H_i}; \qquad h_{i,i} = e_iH_i; \qquad f_i = 0, \tag{37*}$$

während alle Parameter $h_{i,\,a}$ und h_i^a mit verschiedenen Indizes verschwinden. Der Ausdruck für den Operator F lautet dann

$$F\psi = \sum_j e_j \alpha_j \frac{1}{H_j}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x_j} - \frac{e}{c}\varphi_j \psi + \frac{h}{4\pi i}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\lg \frac{\sqrt{g}}{H_j}\right)\psi\right) - mc\alpha_4 \psi. \tag{38}$$

Diese Formel erlaubt es, die Diracsche Gleichung in beliebigen krummlinigen orthogonalen Koordinaten sofort hinzuschreiben. Dabei ist folgendes zu beachten. Schreibt man z. B. im Falle eines gewöhnlichen Euklidischen Raumes die Gleichung (38) einmal in kartesischen, ein anderes Mal in krummlinigen Koordinaten, so sind die in (38) in beiden Fällen auftretenden ψ-Funktionen nicht identisch, sondern miteinander durch eine Transformation von der Form (2) mit variablen Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ verknüpft. Diesen Umstand muß man bei der Aufstellung der Eindeutigkeitsforderungen für die ψ-Funktionen im Auge behalten.

Zum Schlusse dieses Paragraphen sei hier bemerkt, daß es bekanntlich in einem allgemeinen Riemannschen Raume nicht immer möglich ist, alle Kurvenkongruenzen als Normalenkongruenzen zu wählen. Das ist jedoch in den wichtigen Spezialfällen eines statischen Gravitationsfeldes mit zentraler und axialer Symmetrie jedenfalls möglich, wie es die von Schwarzschild und Levi-Civita gefundenen Lösungen der Einsteinschen Gleichungen gezeigt haben.

7. Wir wollen jetzt versuchen, den Energietensor zu finden. Zu diesem Zwecke betrachten wir den Tensor

$$A^a_{\cdot\alpha} = \bar{\psi}\gamma^a\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha} - \Gamma_\alpha \psi\right) = \bar{\psi}\gamma^a D_\alpha \psi \tag{39}$$

und berechnen seine Divergenz†.

Wir schreiben die Diracsche Gleichung mit ihrer konjugiert komplexen in der Form

$$\gamma^a\left(\frac{\partial \psi}{\partial x^a} - \Gamma_a \psi\right) - \frac{2\pi i}{h} mc\alpha_4 \psi = 0, \tag{40}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x^a} - \bar{\psi}\Gamma_a^+\right)\gamma^a + \frac{2\pi i}{h} mc\bar{\psi}\alpha_4 = 0. \tag{40*}$$

† Die Resultate dieses Paragraphen könnte man auch in eleganterer Form durch Betrachtung einer infinitesimalen Koordinatentransformation ableiten (vgl. H. Tetrode, Allgemein-relativistische Quantentheorie des Elektrons, ZS. f. Phys. **50**, 336, 1928). Wir ziehen es jedoch vor, in mehr elementarer Weise vorzugehen.

Wir differentiieren (40) nach x^α und multiplizieren links mit $\bar{\psi}$; die Gleichung (40*) multiplizieren wir rechts mit $\frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha}$ und addieren die Resultate. Beachten wir die aus (24) folgende Formel

$$\Gamma_\sigma^+ \gamma^\sigma + \gamma^\sigma \Gamma_\sigma = -\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g}\, \gamma^\sigma}{\partial x^\sigma}, \tag{41}$$

so können wir die Summe in der Form

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left(\bar{\psi} \sqrt{g}\, \gamma^\sigma \frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha}\right) + \bar{\psi} \frac{\partial \gamma^\sigma}{\partial x^\alpha} D_\sigma \psi - \bar{\psi} \gamma^\sigma \frac{\partial \Gamma_\sigma}{\partial x^\alpha} \psi = 0 \tag{42}$$

schreiben. Ferner multiplizieren wir (40) links mit $-\bar{\psi} \Gamma_\alpha^+$, (40*) rechts mit $\Gamma_\alpha \psi$ und addieren; in der Summe ersetzen wir $\Gamma_\alpha^+ \gamma^\sigma$ und $\Gamma_\sigma^+ \gamma^\sigma$ durch ihre Ausdrücke aus (24) und (41). Wir bekommen auf diese Weise

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} (\bar{\psi} \sqrt{g}\, \gamma^\sigma \Gamma_\alpha \psi) + \bar{\psi} (\nabla_\alpha \gamma^\sigma) D_\sigma \psi \\ &\quad - \bar{\psi} \gamma^\sigma \frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial x^\sigma} \psi + \bar{\psi} \gamma^\sigma (\Gamma_\sigma \Gamma_\alpha - \Gamma_\alpha \Gamma_\sigma) \psi = 0. \end{aligned} \tag{43}$$

Ersetzen wir hier $\nabla_\alpha \gamma^\sigma$ durch

$$\nabla_\alpha \gamma^\sigma = \frac{\partial \gamma^\sigma}{\partial x^\alpha} + \Gamma^\sigma_{\alpha\varrho} \gamma^\varrho,$$

so ergibt die Subtraktion von (43) aus (42)

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} (\sqrt{g}\, A^\sigma_{\cdot\alpha}) - \Gamma^\sigma_{\alpha\varrho} A^\varrho_{\cdot\sigma} = \psi \gamma^\sigma D_{\sigma\alpha} \psi, \tag{44}$$

wo zur Abkürzung

$$D_{\sigma\alpha} = \frac{\partial \Gamma_\sigma}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial \Gamma_\alpha}{\partial x^\sigma} + \Gamma_\sigma \Gamma_\alpha - \Gamma_\alpha \Gamma_\sigma \tag{45}$$

gesetzt ist.

Wir müssen nun die Matrix $D_{\sigma\alpha}$ berechnen. Wir haben

$$D_{\sigma\alpha} = D_\sigma D_\alpha - D_\alpha D_\sigma = \sum_{kl} e_k e_l h_{k,\sigma} h_{l,\alpha} D'_{kl}, \tag{46}$$

wo

$$D'_{kl} = D'_k D'_l - D'_l D'_k + \sum_m e_m (\gamma_{mlk} - \gamma_{mkl}) D'_m \tag{47}$$

gesetzt ist. Der Operator (47) ist gleich

$$D'_{kl} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j e_j \gamma_{ijkl} + \frac{2\pi i e}{hc} M'_{kl}, \tag{48}$$

wo γ_{ijkl} die Beinkomponenten des Riemannschen Tensors bezeichnen:

$$\begin{aligned} \gamma_{ijkl} &= \frac{\partial \gamma_{ijk}}{\partial s_l} - \frac{\partial \gamma_{ijl}}{\partial s_k} \\ &+ \sum_m e_m [\gamma_{ijm} (\gamma_{mkl} - \gamma_{mlk}) + \gamma_{mil} \gamma_{mjk} - \gamma_{mik} \gamma_{mjl}], \end{aligned} \tag{49}$$

und der schiefsymmetrische Tensor M'_{kl}:

$$M'_{kl} = \frac{\partial \varphi'_k}{\partial s_l} - \frac{\partial \varphi'_l}{\partial s_k} + \sum_m e_m (\gamma_{mlk} - \gamma_{mkl}) \varphi'_m, \tag{50}$$

das elektromagnetische Feld darstellt.

Die Matrix $\gamma^\sigma D_{\sigma\alpha}$ drücken wir zunächst durch D'_{kl} aus:

$$\gamma^\sigma D_{\sigma\alpha} = \sum_{kl} e_k e_l \alpha_k h_{l\alpha} D'_{kl}. \tag{51}$$

Die hier auftretende Summe $\sum_k e_k \alpha_k D'_{kl}$ läßt sich mit Hilfe von (48) berechnen, wobei die zyklische Symmetrie des Riemannschen Tensors zu beachten ist. Man bekommt

$$\sum_k e_k \alpha_k D'_{kl} = \sum_k e_k \alpha_k \left(-\frac{1}{2} R'_{kl} + \frac{2\pi i e}{hc} M'_{kl} \right), \tag{52}$$

wo

$$R'_{kl} = -\sum_i e_i \gamma_{ikil} \tag{53}$$

die Beinkomponenten des verjüngten Riemannschen Tensors bezeichnen. Setzt man (52) in (51) ein, so bekommt man

$$\gamma^\sigma D_{\sigma\alpha} = \gamma^\varrho \left(-\frac{1}{2} R_{\varrho\alpha} + \frac{2\pi i e}{hc} M_{\varrho\alpha} \right). \tag{51*}$$

Wir haben somit für die Divergenz des Tensors $A^\sigma_{.\alpha}$ den Ausdruck

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\sigma} (\sqrt{g}\, A^\sigma_{.\alpha}) - \Gamma^\sigma_{\alpha\varrho} A^\varrho_{.\sigma} = S^\varrho \left(-\frac{1}{2} R_{\varrho\alpha} + \frac{2\pi i e}{hc} M_{\varrho\alpha} \right). \tag{54}$$

Setzen wir

$$\frac{ch}{2\pi i} A^\sigma_{.\alpha} = W^\sigma_{.\alpha} = T^\sigma_{.\alpha} + i U^\sigma_{.\alpha}, \tag{55}$$

wo $T^\sigma_{.\alpha}$ und $U^\sigma_{.\alpha}$ den reellen und den imaginären Teil des komplexen Tensors $W^\sigma_{.\alpha}$ bezeichnen, so läßt sich die Formel (54) in der Form

$$\nabla_\sigma W^\sigma_{.\alpha} = S^\varrho \left(e M_{\varrho\alpha} - \frac{hc}{4\pi i} R_{\varrho\alpha} \right) \tag{56}$$

schreiben, oder, wenn man den reellen und den imaginären Teil trennt,

$$\left.\begin{aligned} \nabla_\sigma T^\sigma_{.\alpha} &= e S^\varrho M_{\varrho\alpha}, \\ \nabla_\sigma U^\sigma_{.\alpha} &= \frac{hc}{4\pi} S^\varrho R_{\varrho\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Die zweite dieser Gleichungen ist eine leicht zu beweisende Identität, denn der Tensor $U^\sigma_{.\alpha}$ ist gleich

$$U^\sigma_{.\alpha} = -\frac{hc}{4\pi} \nabla_\alpha S^\sigma, \tag{58}$$

und die Divergenz des Vektors S^σ verschwindet nach (29).

Die Gleichung (57) sagt aus, daß die Divergenz des Tensors $T^{\sigma}_{.\alpha}$ gleich der Lorentzkraft ist. Wir können deshalb $T^{\sigma}_{.\alpha}$ als Energietensor deuten. Die Gleichungen (57) sind dann die Bewegungsgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie. Vielleicht wäre es konsequenter, nicht den reellen Teil $T^{\sigma}_{.\alpha}$, sondern den gesamten komplexen Tensor $W^{\sigma}_{.\alpha}$ als Energietensor zu deuten; auf die Frage, welche dieser Deutungen vorzuziehen ist, gehen wir hier nicht ein.

Bemerkenswert ist hier das Auftreten des elektromagnetischen Tensors $M_{\varrho\alpha}$ neben dem Riemannschen Tensor $R_{\varrho\alpha}$ in der Form einer hermitischen Matrix

$$\left\| R_{\varrho\alpha} - \frac{4\pi i e}{hc} M_{\varrho\alpha} \right\|.$$

8. Um aus den gewonnenen Resultaten die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen abzuleiten, welche denjenigen eines Massenpunktes (geodätische Linie) entsprechen, verfahren wir folgendermaßen.

Wir wählen ein im Bereich der räumlichen Variablen x_1, x_2, x_3 vollständiges System von Funktionen:

$$\psi_n(x_0 x_1 x_2 x_3; \xi) \qquad (\xi = 1, 2, 3, 4), \tag{59}$$

deren jede der Diracschen Gleichung genügt* und durch die Forderung

$$\iiint \bar{\psi}_n \gamma^0 \psi_n \sqrt{g}\, dx_1\, dx_2\, dx_3 = 1 \tag{60}$$

normiert ist. Wegen (26) und (27) folgt aus dem Bestehen dieser Gleichung für einen speziellen Wert von x_0 ihre Gültigkeit für jeden anderen Wert von x_0. Das Matrixelement für einen Operator L definieren wir durch die Formel

$$L_{m\,n} = \iiint \bar{\psi}_m L \psi_n \sqrt{g}\, dx_1\, dx_2\, dx_3. \tag{61}$$

Wir beachten, daß die Ausführungen des vorigen Paragraphen und speziell die Gleichung (54) ungeändert bleiben, wenn wir in $A^{\sigma}_{.\alpha}$ und in S^{ϱ} ψ durch ψ_n und $\bar{\psi}$ durch $\bar{\psi}_m$, also durch zwei verschiedene Lösungen der Diracschen Gleichung ersetzen. Wir schreiben jetzt die Gleichung (54) in der Form

$$\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^{\sigma}} (\bar{\psi}_m \sqrt{g}\, \gamma^{\sigma} D_{\alpha} \psi_n) = \Gamma^{\sigma}_{\alpha\varrho} \bar{\psi}_m \gamma^{\varrho} D_{\sigma} \psi_n + \bar{\psi}_m \gamma^{\varrho} \left(-\frac{1}{2} R_{\varrho\alpha} + \frac{2\pi i e}{hc} M_{\varrho\alpha} \right) \psi_n. \tag{62}$$

* Vgl. hierzu V. Fock, ZS. f. Phys. **49**, 323, 1928 sowie **55**, 127, 1929.

Multiplizieren wir (62) mit $\sqrt{g}\,dx_1\,dx_2\,dx_3$, und integrieren wir über den ganzen Raum, so bleibt von der Summe auf der linken Seite von (62) nur ein einziges Glied übrig, und wir erhalten

$$\frac{d}{dx^0}\left\{\iiint \bar{\psi}_m \gamma^0 D_\alpha \psi_n \sqrt{g}\,dx_1\,dx_2\,dx_3\right\}$$

$$= \iiint \bar{\psi}_m \left[\Gamma^\sigma_{\alpha\varrho}\gamma^\varrho D_\sigma + \gamma^\varrho\left(-\frac{1}{2}R_{\varrho\alpha} + \frac{2\pi i e}{hc}M_{\varrho\alpha}\right)\right]\psi_n \cdot \sqrt{g}\,dx_1\,dx_2\,dx_3, \quad (63)$$

welche Gleichung wir symbolisch auch in der Form

$$\frac{d}{dx^0}(\gamma^0 D_\alpha) = \Gamma^\sigma_{\alpha\varrho}\gamma^\varrho D_\sigma + \gamma^\varrho\left(-\frac{1}{2}R_{\varrho\alpha} + \frac{2\pi i e}{hc}M_{\varrho\alpha}\right) \quad (64)$$

schreiben können, oder auch, wenn wir

$$P_\alpha = \frac{h}{2\pi i}D_\alpha \quad (65)$$

setzen, in der Form

$$\frac{d}{dx^0}(\gamma^0 P_\alpha) = \Gamma^\sigma_{\alpha\varrho}\gamma^\varrho P_\sigma + \gamma^\varrho\left(\frac{e}{c}M_{\varrho\alpha} - \frac{h}{4\pi i}R_{\varrho\alpha}\right). \quad (66)$$

Nun können wir die Operatoren γ^ϱ als Repräsentanten der klassischen Geschwindigkeit $\frac{dx^\varrho}{dx^0}$ und P_σ als diejenigen der kovarianten Bewegungsgrößen $m g_{\sigma\varrho}\frac{dx^\varrho}{ds}$ deuten. Diese Deutung ermöglicht es, den Übergang zur klassischen Theorie zu vollziehen. Tun wir dies, und vernachlässigen wir konsequenterweise das mit h behaftete Glied auf der rechten Seite, so erhalten wir genau die klassische Bewegungsgleichung für einen geladenen Massenpunkt im Gravitationsfeld und speziell — wenn kein elektromagnetisches Feld vorhanden ist — die Differentialgleichung der geodätischen Linie.

9. Der rein kovariante Tensor

$$W_{\sigma\alpha} = g_{\sigma\varrho}W^\varrho_{\cdot\alpha} = c\,\bar{\psi}\gamma_\sigma P_\alpha \psi \quad (55^*)$$

ist in bezug auf seine Indizes nicht symmetrisch. Wegen der Bedeutung der Operatoren $c\gamma_\sigma$ und P_α (Geschwindigkeit und Bewegungsgröße) korrespondiert die quantenmechanische Größe $W_{\sigma\alpha}$ der klassischen Größe $\varrho_0 u_\sigma u_\alpha$

$$W_{\sigma\alpha} \to \varrho_0 u_\sigma u_\alpha, \quad (67)$$

wo u_σ die klassische kovariante Komponente der Vierergeschwindigkeit und ϱ_0 die Ruhdichte der Materie bezeichnet. Die Größe $\varrho_0 u_\sigma u_\alpha$ ist aber in bezug auf die Indizes symmetrisch.

Die Diracsche Gleichung (27) läßt sich aus einem Variationsprinzip ableiten, welches mit Hilfe des Energietensors wie folgt formuliert werden kann:

$$\delta\iiint\int (W^\sigma_{\cdot\sigma} - mc^2\bar{\psi}\alpha_4\psi)\sqrt{g}\,dx_0\,dx_1\,dx_2\,dx_3 = 0. \quad (68)$$

Diese Gleichung liefert eine einfache physikalische Deutung der Invariante $m\bar{\psi}\alpha_4\psi$ als Ruhdichte der Materie.

10. Wir wollen nun die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammenfassen.

Als Ausgangspunkt diente uns der Begriff der Parallelverschiebung eines Halbvektors. Mit Hilfe dieses Begriffs konnte das Auftreten der Potentiale φ_a neben den Impulsen p_a in der Diracschen Gleichung rein geometrisch gedeutet werden; die rein formelle Übertragung des Ausdrucks $p_a - \frac{e}{c}\varphi_a$ aus der klassischen Mechanik in die Quantenmechanik wurde damit überflüssig. Ferner erlaubte uns der genannte Begriff eine ungezwungene Einordnung der Potentiale in das geometrische Schema der allgemeinen Relativitätstheorie, was für die Aufstellung einer einheitlichen Theorie der Elektrizität und der Gravitation von Nutzen sein kann.

Ferner wurden die Diracschen Gleichungen in der allgemeinen Relativitätstheorie aufgestellt, die in bezug auf die Wahl der Koordinaten und der „Beine" invariant sind. Als Nebenresultat ergab sich daraus eine explizite Darstellung des Diracschen Operators in krummlinigen orthogonalen Koordinaten. Es wurde ein Tensor konstruiert, dessen Divergenz gleich der Lorentzkraft ist; dieser Tensor wurde als Energietensor und die von ihm befriedigte Gleichung als makroskopische Bewegungsgleichung gedeutet. Ferner wurden die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für das Elektron abgeleitet, die den klassischen Gleichungen für einen geladenen Massenpunkt oder — bei Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes — denjenigen einer geodätischen Linie entsprechen. Zum Schluß wurde das Variationsprinzip, aus welchem die Diracsche Gleichung abgeleitet werden kann, hingeschrieben.

Das Ziel, welchem wir nachstreben, war die Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons und ihre Einordnung in die allgemeine Relativitätstheorie. Dabei wurden die Schwierigkeiten, die der Diracschen Theorie anhaften — wie das Auftreten der negativen Energiewerte und eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit einer Umladung des Elektrons —, überhaupt nicht berührt. Vielleicht dürften aber unsere Betrachtungen auf indirektem Wege zur Lösung dieser Schwierigkeiten beitragen, indem sie zeigen, was die ursprüngliche, unveränderte Diracsche Theorie leisten kann.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, Mai/Juni 1929.

Nachtrag.

Nach dem Abschluß dieser Arbeit habe ich die sehr interessante Arbeit von H. Weyl* kennengelernt. Weyls mathematische Grundidee ist im wesentlichen mit dem Begriff der Parallelübertragung eines Halbvektors identisch. Der physikalische Inhalt von Weyls Arbeit ist jedoch von demjenigen meiner Arbeit völlig verschieden.

Die wesentlichen Züge der Auffassung von Weyl können wie folgt zusammengefaßt werden.

1. Weyl betrachtet die Diracsche Gleichung als eine Wellengleichung nicht für das Elektron, sondern für das System Elektron-Proton.

2. In den Gravitationszusatzgliedern glaubt Weyl einen Ersatz für das Glied $mc\alpha_4$ zu finden, welch letzteres einfach gestrichen wird.

Beide Thesen können, meiner Ansicht nach, kaum aufrechterhalten werden, denn sie stoßen auf wesentliche Schwierigkeiten, auf die ich hier aufmerksam machen möchte.

Die aus der Diracschen Gleichung folgenden quantenmechanischen Bewegungsgleichungen sind ein vollständiges Analogon zu den klassischen Bewegungsgleichungen für einen geladenen Massenpunkt (und nicht etwa für ein System aus zwei Körpern), wie bereits in meiner früheren Arbeit** gezeigt wurde.

Die Diracsche Gleichung, und zwar mit dem Gliede $mc\alpha_4$, eignet sich vollkommen zur Beschreibung einer kräftefreien Bewegung eines Elektrons als Welle im Sinne der ursprünglichen de Broglieschen Auffassung.

Die von Weyl vorgenommene Zerlegung des Stromvektors S in zwei Summanden $S^{(+)}$ und $S^{(-)}$, die als Strom positiver und negativer Elektrizität gedeutet werden, kann nicht aufrechterhalten werden, denn diese Summanden sind Nullvektoren, und nur ihre Summe $S = S^{(+)} + S^{(-)}$ ist ein zeitartiger Vektor***. Der Strom ist aber eine statistisch-

---

* H. Weyl, Gravitation and the Electron, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 323, 1929.

** V. Fock, Über den Begriff der Geschwindigkeit usw., ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

*** Beweis: Der zeitartige Charakter von S folgt aus der Identität (8) (wo jetzt S_i statt A_i zu lesen ist), denn sie ergibt

$$S_0^2 - S_1^2 - S_2^2 - S_3^2 = S_4^2 + S_5^2, \qquad (*)$$

$S_i^{(+)}$ bzw. $S_i^{(-)}$ erhält man aus S_i, wenn man ψ_3 und ψ_4 bzw. ψ_1 und ψ_2 gleich Null setzt; in beiden Fällen verschwindet S_4 und S_5, also auch die linke Seite von (*), was zu beweisen war.

makroskopische Größe und muß als solche denselben Charakter haben wie in der klassischen Theorie, also notwendig zeitartig sein.

Die Gleichungen von Weyl sollen das System Elektron-Proton beschreiben; man darf daher verlangen, daß sie die Energieniveaus des Wasserstoffatoms richtig wiedergeben. Wegen der Weglassung des Gliedes $mc\alpha_4$ ist das aber kaum möglich und jedenfalls nicht bewiesen.

Die von Weyl als Ersatz der Masse gedeuteten Gravitationsglieder [„Beinvektor" f_i in unserer Formel (35)] können zum Verschwinden gebracht werden, sobald ein System von Normalenkongruenzen existiert und speziell im Fall einer sphärischen Symmetrie, sowie im statischen Falle einer axialen Symmetrie. Von dem System Elektron-Proton dürfte man aber einen hohen Grad von Symmetrie erwarten.

Endlich bleibt es ganz unklar, wie eigentlich die Konstanten m und M — die Massen des Elektrons und des Protons — aus den Gravitationsgliedern zum Vorschein kommen sollen.

Wegen dieser Schwierigkeiten kann ich Weyls Versuch, das quantenmechanische Problem der Masse sowie das Zweikörperproblem anzugreifen, nicht als gelungen betrachten. Der allgemeinen Idee von Weyl, daß beide Probleme miteinander und mit der Gravitation eng verbunden sind, stimme ich dagegen gerne bei.

Zum Schluß möchte ich einige allgemeine Bemerkungen über den physikalischen Inhalt der Diracschen Gleichungen und über das quantenmechanische Zweikörperproblem machen.

Nach meiner Auffassung wird durch die Diracsche Gleichung nur das Elektron quantenmechanisch, die übrige Welt dagegen (vielleicht auch die Masse des Elektrons) makroskopisch beschrieben. Zur übrigen Welt wird hier auch das Proton gerechnet. Die Lösung des Zweikörperproblems muß darin bestehen, daß man eine quantenmechanische Beschreibung des Elektrons, des Protons, des elektromagnetischen Feldes und der Masse findet. Das quantenmechanische Problem der Masse scheint mir unangreifbar, solange man nur einen Körper betrachtet. Für die makroskopische Beschreibung der Gravitation und der Elektrizität scheint dagegen das quantenmechanische Einkörperproblem gute Dienste leisten zu können.

Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Planckschen Konstante h und den ponderomotorischen Wirkungen zirkular polarisierter Strahlen.

Von S. Pokrowsky* in Leningrad.

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

Alle ponderomotorischen Wirkungen elliptisch polarisierter Strahlen können abgeleitet werden, wenn man annimmt, daß zirkular polarisierte Strahlen aus einzelnen elementaren Momenten der Bewegungsgröße bestehen, die $\frac{h}{2\pi}$ gleich sind, und deren Achsen den Strahlen parallel liegen; so erhalten wir die Gesamtformel (6).

Obgleich die Anwendung der Planckschen Konstante h immer größere Gebiete der theoretischen Physik umfaßt, bleiben doch ihre Natur und ihre physikalische Bedeutung bis jetzt noch ganz unerklärt. Alle mehr oder weniger günstigen Versuche, diese Konstante in irgend einen Zusammenhang mit anderen vollständig bestimmten physikalischen Größen zu bringen, können nicht für begründet gehalten werden und finden ihre Rechtfertigung bis zu einem gewissen Grade nur a posteriori aus den erreichten Resultaten. Da die Konstante h die Dimension des Moments der Bewegungsgröße hat, so ist es interessant, zu untersuchen, ob sie nicht überhaupt in irgend einer wechselseitigen Beziehung zu den ponderomotorischen Drehmomenten steht, welche in gewissen Fällen die doppelbrechenden Platten beim Durchgang der polarisierten Strahlen erleiden. Ein besonderes Interesse können in dieser Hinsicht zirkular polarisierte Strahlen bieten. Von dem Standpunkt der Wellentheorie ist es äußerst schwierig, sich den Mechanismus der elliptisch und zirkular polarisierten Strahlen vorzustellen. Die Welle ist die Fläche gleicher Phasen, infolgedessen müssen im Falle der oben erwähnten Strahlen die Drehungen „des Etwas“ in der flachen Welle mit gleichen Phasen und in ein und derselben Richtung stattfinden. Der letzte Umstand macht den Charakter der Bewegungen in den zu den angrenzenden Strahlen gehörigen Regionen, wo die Geschwindigkeiten nach den direkt entgegengesetzten Richtungen gerichtet sein müssen, äußerst unklar. Sollte es auf Grund des Ausgesagten nicht richtiger sein, anzunehmen, daß wir in den zirkular polarisierten Strahlen Vorgängen begegnen, welche in dem Raume voneinander abgesondert, sozusagen durch leere Zwischenräume getrennt sind? Da

* Vorgetragen in der Sitzung der Physik. Sektion der Russ. Phys.-Chem. Ges. am 30. April 1918.

jeder geradlinig polarisierte Strahl zwei zirkular in entgegengesetzten Richtungen polarisierten Strahlen kinematisch äquivalent ist, so kann man die Vorstellung von dieser Absonderung auch im allgemeinen auf die Konstitution anderer beliebiger Strahlen übertragen. Andererseits lassen die gegenwärtigen Forschungen in der Theorie der strahlenden Energie ihr eine Atomkonstitution zuschreiben. Laut dieser Schlußfolge besteht ein Strom der strahlenden Energie aus ihren abgesonderten Größen $\varepsilon = h\nu$, wo h die Plancksche Konstante, ν die Frequenz der Lichtschwingungen ist. Unwillkürlich entsteht die Frage, welchen Charakter diese Energie haben wird: den potentiellen oder kinetischen. Werden es Regionen mit fiktiven Maxwellschen Spannungen sein, oder werden sie einen im Raume abgesonderten periodischen Zeitvorgang enthalten? Vielleicht werden in die Lichtstrahlen einzelne „Lichtquanta" oder ihre Komplexe hineingetragen, die kleinen Kugelblitzen gleichen; zwar mit dem Unterschiede, daß in dem letzten Falle die Geschwindigkeit ihrer Bewegung im Vergleich mit der Lichtgeschwindigkeit sich als eine recht geringe ergibt. Da die zirkular polarisierten Strahlen vom Standpunkt einer beliebigen Lichttheorie „Etwas sich drehendes" darstellen, wobei die Drehachsen der Richtung der Strahlen parallel sind, so entsteht unwillkürlich die Frage, ob wir nicht im gegebenen Falle einer unmittelbaren und besonderen Erscheinung der Eigenschaften h begegnen, welche frei von jeden anderweitigen und sekundären Prozessen sei. Werden nicht die Achsen aller Umdrehungen in den Strahlen denjenigen parallel sein, in bezug auf welche die Momente h der Elementarbewegungsgrößen genommen werden? Dabei wird h entweder selbst das Elementarmoment der Bewegungsgröße oder eine ihm proportionale Größe sein. Nimmt man an, daß die Elementargrößen der Energie ε im Falle der zirkular polarisierten Strahlen auf eine bis jetzt für uns unbekannte Weise durch die Arbeit der Elementarmomente der Bewegungsgröße kh bedingt sind, wo k ein gewisser Proportionalitätskoeffizient ist, so kann man schreiben:

$$\varepsilon = 2\pi\nu kh = h\nu,$$

folglich muß man nicht h, sondern $\frac{h}{2\pi}$ für das Elementarmoment der Bewegungsgröße in den Strahlen annehmen. Dieselbe Größe war bekanntlich von Sommerfeld und Bohr angenommen worden.

Der erhaltene Wert für das Elementarmoment der Bewegungsgröße in den zirkular polarisierten Strahlen erlaubt ihre ponderomotorischen Wirkungen auf Grund der Erhaltung der Momente der Bewegungsgröße

äußerst einfach festzustellen. Nimmt man an, daß in 1 cm³ N Elementarmomente der Bewegungsgröße $\frac{h}{2\pi}$ vorhanden sind, so wird die räumliche Dichte der Energie in den zirkular polarisierten Strahlen sein:

$$u = h\nu N = \varepsilon N.$$

Fällt ein Bündel dieser Strahlen normal auf die absorbierende Fläche ein, so wird das Drehmoment M, das sie erleidet und das auf eine Flächeneinheit berechnet ist, gleich sein der totalen Veränderung des Moments der Bewegungsgröße, welche in einer Zeiteinheit vorgeht, d. h.

$$M = N\frac{h}{2\pi}c = \frac{\lambda u}{2\pi} \qquad (c = \lambda\nu). \tag{1}$$

Wegen der kinematischen Äquivalenz der elliptisch polarisierten Strahlen mit den zirkular polarisierten ist es nicht schwierig, mit Hilfe des Ausdruckes (1) die ponderomotorischen Wirkungen der ersteren herzuleiten, welche gleich der algebraischen Summe der Wirkungen der sie bildenden zirkular polarisierten Strahlen sein werden. Auf solche Weise müssen überhaupt in allen Fällen, wenn elliptisch polarisierte Strahlen entstehen oder verschwinden, stets entsprechende Drehmomente erscheinen. Nun wollen wir zu ihrer Bestimmung übergehen. In den elliptisch polarisierten Strahlen, z. B. links polarisiert, wenn man ihnen entgegenblickt, wird die oszillierende Bewegung durch folgende sich auf die Ellipsenachsen beziehenden Gleichungen ausgedrückt:

$$X = a\cos(\omega t - \alpha);$$
$$V = b\sin(\omega t - \alpha).$$

Diese Bewegung ist äquivalent zwei zirkularen, mit verschiedenen Amplituden in entgegengesetzten Richtungen vor sich gehenden Bewegungen.

$$X = \frac{a+b}{2}\cos(\omega t - \alpha) + \frac{a-b}{2}\cos(\omega t - \alpha);$$

$$V = \frac{a+b}{2}\sin(\omega t - \alpha) - \frac{a-b}{2}\sin(\omega t - \alpha).$$

Das totale Drehmoment, welches bei der Absorption oder Umformung elliptischer Strahlen in irgendwelche andere entsteht, wird also

$$M = M_z' + M_z = \frac{\lambda u_1}{2\pi} - \frac{\lambda u_2}{2\pi}$$

$$= \frac{\lambda}{32\pi^2}(a+b)^2 - \frac{\lambda}{32\pi^2}(a-b)^2 = \frac{ab\lambda}{8\pi^2} \tag{2}$$

gleich sein und ist nach der Drehrichtung des Lichtvektors in diesen Strahlen gerichtet, d. h. von einer Komponente mit größerer Phase zu einer Komponente mit kleinerer. Werden die Schwingungen durch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} X &= a \sin(\omega t - \alpha), \\ V &= b \sin(\omega t - \alpha - \delta) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wiedergegeben, so muß man zunächst die Hauptachsen $2A$, $2B$ der resultierenden elliptischen Bewegung berechnen, um das von den Strahlen erzeugte Drehmoment aufzufinden; dann erhalten wir

$$M = \frac{AB}{8\pi_2}\lambda. \tag{2'}$$

Nun ist nach dem Theorem von Apollonios

$$AB = ab\sin\delta,$$

woraus

$$M = \frac{ab\sin\delta}{8\pi^2}\lambda. \tag{4}$$

Die Formeln (2) und (4) werden wir auf den allgemeinen Fall anwenden, wenn die elliptischen Strahlen senkrecht zu ihrer Fläche durch eine der Achse parallel abgeschliffene Kristallplatte hindurchgehen. Das von ihr aufgenommene Drehmoment wird gleich sein der algebraischen Summe der Wirkungen der auf die Platte einfallenden und aus ihr austretenden Strahlen. Wir bezeichnen, wie vorher, die Komponenten der elliptischen Schwingungen längs den Achsen X und V mit

$$\begin{aligned} X &= a\cos(\omega t - \alpha); \\ V &= b\sin(\omega t - \alpha). \end{aligned}$$

Nachdem diese Strahlen innerhalb der Platte eingedrungen und dort verwandelt worden sind, werden sie ein Drehmoment ergeben, welches längs des Strahles gerichtet und

$$M = \frac{ab}{8\pi^2}\lambda$$

gleich ist.

Projizieren wir Schwingungen auf der Koordinatenachse, welche unveränderlich mit der Platte in Verbindung stehen, wobei wir die Achse Ξ längs der optischen Achse der Platte richten, so haben wir für die aus der Platte ausgehenden Strahlen

$$\left.\begin{aligned} \xi &= A\sin(\omega t - \alpha - \delta_e + \varphi); \\ \eta &= B\sin(\omega t - \alpha - \delta_o - \psi); \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wo
$$A^2 = a^2\cos^2\beta + b^2\sin^2\beta;$$
$$B^2 = a^2\sin\ \beta + b^2\cos^2\beta;$$
$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{a}{b}\operatorname{ctg}\beta; \quad \operatorname{tg}\psi = \frac{a}{b}\operatorname{tg}\beta;$$
$$\delta_e = 2\pi\frac{d}{\lambda_e}; \qquad \delta_o = 2\pi\frac{d}{\lambda_o};$$

d ist die Dicke der Platte; β der Winkel zwischen den Achsen X und Ξ; λ_o die Wellenlänge eines ordentlichen Strahles; λ_e die Wellenlänge eines außerordentlichen Strahles. Nach der Formel (4) werden die Strahlen (5) beim Heraustreten aus der Platte ein Drehmoment auf sie ausüben, welches nach der der Drehung des Lichtvektors in diesen Strahlen entgegengesetzten Seite gerichtet und gleich

$$M_2 = -\frac{\delta}{8\pi^2}AB\sin(\varphi+\psi+\delta)$$

sein wird, wo

$$\delta = \delta_o - \delta_e = \frac{2\pi d}{\lambda}(\mu_o - \mu_e);$$

$$\sin(\varphi+\psi+\delta) = \frac{2ab - 4ab\sin^2\frac{\delta}{2} - (a^2-b^2)\sin 2\beta\sin\delta}{2AB}.$$

μ_o bedeutet den Brechungsquotienten der ordentlichen Strahlen; μ_e den Brechungsquotienten der außerordentlichen Strahlen.

So wird das totale Drehmoment, welches die Kristallplatte unter der Einwirkung der oben erwähnten Strahlen erleidet, gleich sein der Summe der vorhergehenden Momente

$$M = M_1 + M_2 = \frac{ab}{8\pi^2}\lambda - \frac{\lambda AB}{8\pi^2}\sin(\varphi+\psi+\delta)$$
$$= \frac{\lambda}{16\pi^2}\left[(a^2-b^2)\sin 2\beta\sin\delta + 4ab\sin^2\frac{\delta}{2}\right]. \qquad (6)$$

Diesen Ausdruck für das Drehmoment erhielt ich 1910 aus der allgemeinen Formel für die ponderomotorischen Wirkungen der strahlenden Energie*. Es unterscheidet sich auch von ihm sehr wenig die annähernde Formel für die analogen Momente, welche 1899 von A. I. Sadowsky aus der Maxwellschen elektromagnetischen Theorie abgeleitet wurde**.

Leningrad, Phys. Laboratorium des Elektrotechn. Instituts.

---

* S. Pokrowsky, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, Phys. T. 375, 1911; Phys. ZS. **12**, 1118, 1911.

** A. I. Sadowsky, Ponderomotorische Wirkungen der elektr. und Lichtwellen auf Kristalle. Dorpat (Russisch) 1899.

Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen.

Von **S. Valentiner** und **G. Becker** in Clausthal.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Gitterstrukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen in Verbindung mit metallographischen Beobachtungen und Messung der Längenänderungen bei Alterung Heuslerscher Legierungen von einer Zusammensetzung, die etwa $Al\,(Cu, Mn)_3$ entspricht, führen zu dem Resultat, daß eine Zuordnung der magnetischen Eigenschaften zu einem bestimmten Gitter oder Phasenbestandteil nicht möglich ist.

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten über die Heuslerschen Legierungen (Al–Mn–Cu und Sn–Mn–Cu) erschienen, in denen es sich um den Versuch handelte, zu erkennen, ob das Auftreten des Ferromagnetismus einiger dieser Legierungen an eine bestimmte Kristallstruktur oder einen bestimmten Phasenbestandteil gebunden ist oder nicht, und beide Anschauungen haben dabei ihre Vertretung gefunden. Fr. und O. Heusler* (Vater und Sohn) halten im wesentlichen noch fest an der von Fr. Heusler früher ausgesprochenen Ansicht, derzufolge ein Mischkristall der Träger der Magnetisierbarkeit sein soll. Er ist freilich nach ihrer Meinung nur bis etwa 400° herunter stabil und spaltet sich bei tieferen Temperaturen in zwei unmagnetische Kristallarten auf, aber mit so kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit, daß er auch bei gewöhnlicher, langsamer Abkühlung erhalten bleibt und zu den eigenartigen, insbesondere von Take** genau untersuchten magnetischen Erscheinungen Anlaß geben kann. Kussmann und Scharnow*** machen auf mancherlei Schwierigkeiten aufmerksam, auf die diese Annahme bei Erklärung gewisser Beobachtungen stößt, und halten nach den eigenen Untersuchungen die Existenz mindestens zweier Phasenbestandteile mit magnetischen Eigenschaften für wahrscheinlich. Sie stützen ihre Theorie in der Hauptsache darauf, daß die von ihnen untersuchte Probe beim Altern in Temperaturen von 130° an eine starke Zunahme der Koerzitivkraft und zugleich Änderungen im Schliffbild zeigten, die auf das Entstehen einer zweiten Kristallart schließen ließen, Erscheinungen, die beide bei etwa 300° zurückgingen. Freilich hatte ihre Probe eine Zusammensetzung, die, wie es scheint (siehe unten), prinzipiell anderer Art ist, als die, an

* O. Heusler, ZS. f. anorg. Chem. **171**, 126, 1928; Fr. Heusler, ebenda **171**, 146, 1928.

** E. Take, Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **8**, Heft 2, 1911.

*** A. Kussmann u. B. Scharnow, ZS. f. Phys. **47**, 770, 1928; A. Kussmann, ZS. f. Metallkde. **20**, 258, 1928.

der Heuslers ihre Messungen ausführten, so daß es zunächst dahingestellt bleiben muß, ob man aus ihren Beobachtungen allgemeinere Schlüsse auf die Heuslerschen Legierungen und insbesondere einen Schluß auf die von Heusler selbst verwendete Probe ziehen darf. Persson* glaubt auf Grund von eigenen Strukturuntersuchungen und denen von Harang**, daß der Träger des Magnetismus der Heuslersche β-Mischkristall $Al(Mn, Cu)_3$ ist, d. h. eine Legierung, in der auf 1 Aluminiumatom 3 Mangan- oder Kupferatome entfallen, vorausgesetzt, daß er nicht zu wenig Mn enthält; röntgenographisch untersucht, zeigt er ein kubisch-körperzentriertes Gitter und besteht dabei aus Elementarwürfeln von 16 Atomen (12 aus Mn oder Cu, 4 aus Al); beim Altern müssen zwei Phasen ausfallen, von denen die eine kupferreich ist, so daß die β-Phase die für die magnetische Beschaffenheit notwendige Mangan-Atomzahl erhalten kann. — Die Strukturuntersuchungen von Harang und auch solche von Young***, aus denen die Forscher schließen, daß die magnetischen Eigenschaften nicht einem einzelnen Gitter zugeschrieben werden können, sind demgegenüber zwar für die Entscheidung von geringerer Bedeutung, weil sie an Gußbronzen bzw. an Stücken nicht gut bekannter Vorgeschichte ausgeführt wurden; Gußbronzen verhalten sich nach Takes gründlicher Untersuchung zweifellos noch viel komplizierter als die Schmiedebronzen. Aber auch von Auwers****, der das vorliegende, zum Teil auch an anderen ferromagnetischen Stoffen gewonnene Beobachtungsmaterial kritisch durchgesehen hat, kommt zu dem Resultat, daß es doch wohl kaum möglich sei, die magnetischen Erscheinungen mit einem bestimmten Kristallgitter oder Phasenbestandteil in Verbindung zu bringen, wenn auch wohl gewisse Kristallgitterbedingungen erfüllt sein müssen (vgl. Heisenberg†). — Besonders beachtenswert ist endlich eine metallographische Untersuchung von Krings und Ostmann††. Sie haben es unternommen, einen Beitrag zur Kenntnis des Dreistoffsystems Cu–Al–Mn und seiner magnetischen Eigenschaften zu liefern. Wenn sie auch von dem umfangreichen Gebiet eingehender nur einen Teil behandeln konnten, so führte ihre Untersuchung doch zu einer klaren Übersicht des ganzen Gebietes. Ihren Resultaten zufolge findet man auf dem Schnitt Cu_3Al–Mn_3Al in dem Phasendreieck Cu–Mn–Al das Maximum der

* E. Persson, Naturwiss. **16**, 613, 1928.
** L. Harang, ZS. f. Kristallogr. **65**, 261, 1927.
*** J. E. T. Young, Phil. Mag. **46**, 291, 1925.
**** O. v. Auwers, Phys. ZS. **29**, 921, 1928.
† W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
†† W. Krings und W. Ostmann, ZS. f. anorg. Chem. **163**, 145, 1927.

Magnetisierung der Heuslerschen Legierungen, wenn man geradlinig von der Al-Spitze nach der Cu-Mn-Seite fortschreitet. Die früher noch nicht untersuchten Legierungen des Schnittes mit mehr als 30 % Mn sind ebenfalls magnetisierbar. Sie meinen, daß das Auftreten und Verschwinden des Magnetismus durch Umwandlungen im festen Zustand bedingt sei, die sich metallographisch verfolgen lassen. Und nach ihnen zeigen die bisher untersuchten Heuslerschen Legierungen die höchste Magnetisierbarkeit nach mehrtägigem Altern bei 144°, während die hoch manganhaltigen Legierungen durch das Altern bei 144° den Magnetismus verlieren, den sie durch Altern bei hohen Temperaturen erst erhalten. Gerade auf Grund dieser Arbeit kann man für weitere Untersuchungen ein gewisses Programm aufstellen und am ehesten vielleicht Verallgemeinerungen aus Beobachtungen an Legierungen bestimmter Zusammensetzung auf die Vorgänge bei anderer Zusammensetzung wagen. Als einen Anfang einer solchen umfassenden Bearbeitung möchten wir die seit einiger Zeit begonnene Untersuchung an Heuslerscher Schmiedebronze der von Take bereits benutzten Zusammensetzung betrachten, über die wir hier kurz berichten wollen*.

Es handelt sich um eine Schmiedebronze einer Zusammensetzung, die der $Al(Mn, Cu)_3$ nahekommt mit weniger als 30 % Mn, nämlich 10,15 % Al, 14,25 % Mn, 75,60 % Cu (auf ein Aluminiumatom kommen 3,85 Mn- oder Cu-Atome). Dem Nachteil, nicht genau das Verhältnis 1 : 3 zu haben, stand der Vorteil gegenüber, eine durch die Takeschen Messungen sehr gut bekannte Probe verwenden zu können.

Daß die Legierungen $Al(Mn, Cu)_3$ ein verhältnismäßig gut übersehbares Verhalten zeigen, läßt sich erwarten, nachdem man weiß, daß die Atome bei diesem Verhältnis der Stoffe sowohl in einem körperzentrierten (k.-z.), wie auch in einem flächenzentrierten (fl.-z.) Gitter leicht mit einer gewissen guten Regelmäßigkeit untergebracht werden können, so daß diese Gitter, wie es der Fall ist, zu scharfen Linien im Röntgenspektrogramm Anlaß geben. Wie schon bemerkt, hat Persson die Zusammensetzung des Elementarwürfels des k.-z. Gitters angegeben; seine Kantenlänge ist gleich der doppelten Gitterkonstante, die das Röntgenbild ergibt sowohl von dieser Legierung wie von einer großen Zahl von Legierungen ähnlicher Zusammensetzung im abgeschreckten

* Über einen Teil der Ergebnisse wurde bereits auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Februar 1928, in Göttingen berichtet, über die neueren Untersuchungen auf der Tagung des gleichen Gauvereins, Juli 1929, in Hannover.

Zustand und zum Teil auch bei thermischer Nachbehandlung. Die Takesche Legierung zeigt nach dem Abschrecken von 900° das gleiche Bild. Die Gitterkonstante ist in diesem Fall 2,94 Å, woraus sich unter der Annahme, daß alle Atome in den Gitterpunkten aufgenommen sind, die Dichte des Materials zu 7,14 berechnet gegenüber der beobachteten Dichte von 7,13. Im fl.-z. Gitter ist die Verteilung der Atome bei dem Verhältnis 1 : 3 sofort zu übersehen: die Aluminiumatome sitzen in den Eckpunkten, die Mangan- oder Kupferatome in den Flächenzentren. Der Übergang von einem Gitter in das andere, wie er beim Altern des Materials (siehe unten) beobachtet wird, über ein tetragonales durch eine kleine Deformation ist leicht möglich, ohne daß stärkere Verschiebungen der Atome gegeneinander nötig werden, wenn man annimmt, daß z. B. benachbarte 001-Netzebenen des fl.-z. Gitters immer gegeneinander in Richtung der Diagonalen der Würfelflächen um die halbe Diagonale verschoben sind — entsprechend dem Pfeil in der Fig. 1. Dieses fl.-z. Gitter zeigen die Legierungen, wenn sie nach dem Abschrecken bei Temperaturen von 100° und mehr lange genug gealtert sind. Bei der Takeschen Legierung fanden wir als Gitterkonstante 3,70 Å, aus der sich unter der Annahme des Zusammenfallens der Atome mit den Gitterpunkten als Dichte wiederum 7,14 berechnet. Bei den vom Verhältnis 1 : 3 abweichenden Legierungen müssen einige Aluminiumatome durch Mangan- oder Kupferatome ersetzt sein oder umgekehrt, wodurch die Regelmäßigkeit in den Gittern gestört wird, was sich aber vermutlich erst bei ziemlich erheblichen Abweichungen in den Röntgenspektrogrammen bemerkbar machen wird.

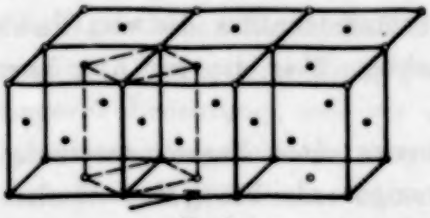


Fig. 1.
Fl.-z. Gitter der Legierung $Al(Cu, Mn)_3$.

Die charakterisierten Legierungen zeigen nun folgendes Verhalten:

1. Ein Auslöschen der Vorgeschichte findet bei Erwärmen auf eine Temperatur von 800 bis 900° statt. Bei Erwärmen auf Temperaturen unter 800° ist ein völliges Auslöschen nicht ganz sichergestellt; die von Take gewählte Temperatur von 600° scheint jedenfalls hart an der Grenze des Notwendigen gelegen zu sein.

2. Nach dem Abschrecken von dieser Temperatur auf Zimmertemperatur zeigt sich das Material völlig unmagnetisch und auch nicht magnetisierbar; die metallographische Untersuchung ergibt grobes Kristallgefüge (vgl. Fig. 2, 50fache Vergrößerung); die Gitterstruktur ist die des k.-z. Gitters mit der Konstanten 2,94 Å.

3. Ein Altern bei 100, 140, 200, 300, 350° und darauffolgendes Abschrecken von diesen Temperaturen auf Zimmertemperatur führt zu einer Abschwächung des k.-z. Gitters und allmählichem Hervortreten des fl.-z., und zwar in der Weise, daß mit wachsender Alterungszeit die Linien, die dem k.-z. Gitter angehören, zunächst ihre anfängliche Schärfe verlieren, dann ganz verwaschen werden, verschwinden und dann wieder zusammen mit denen des fl.-z. Gitters mit wachsender Deutlichkeit und Schärfe hervortreten; der Anfang dieses Prozesses (Unscharfwerden) ließ sich bei den tieferen Temperaturen gut beobachten, bei denen der Prozeß sehr langsam fortschreitet, weshalb man das Ende (das Wiederauftreten

Fig. 2. Schliffbild, etwa 50 fache Vergrößerung.

scharfer Linien) nicht abwarten konnte; beim Altern in höherer Temperatur läßt sich das Wiedererscheinen nach längerer Alterungszeit recht gut feststellen. Dabei nahm die Koerzitivkraft und die Intensität der Magnetisierung anfangs merklich zu, bei langandauerndem Altern (insbesondere bei den höheren Alterungstemperaturen) wieder ab, so daß es den Anschein hatte, daß, sobald die scharfen Linien im Röntgenbild auftraten, das Material die magnetischen Eigenschaften verlor. Dieser Prozeß lief bei einer Alterungstemperatur von 375° in wenigen Stunden ab. Bei noch höheren Temperaturen dauerte es nur Minuten, um neben dem k.-z. das fl.-z. Gitter zu erhalten. Wir nehmen dabei an, daß wir durch Abschrecken auf Zimmertemperatur an dem Zustand, wie er bei der Abschrecktemperatur bzw. der Alterungstemperatur besteht, nichts ändern.

4. Ein Abschrecken von 900° auf 300° und Altern bei dieser Temperatur gibt in bezug auf Struktur und magnetische Eigenschaften das gleiche Resultat wie Abschrecken auf Zimmertemperatur und Altern bei 300°. Langsames Abkühlen von 900° ergibt fl.-z. und k.-z. Gitterstruktur mit geringer Magnetisierbarkeit.

5. Während des Alterns bei Temperaturen bis nahezu 300° trat eine geringe Längenänderung auf (bei höheren Temperaturen ließ sich die Messung nicht mehr durchführen), und zwar, wie es scheint, bei allen Alterungstemperaturen eine Änderung von im ganzen gleicher Größe, nämlich bei einem Zylinder von 11 mm Höhe eine Abnahme der Länge von 0,005 mm. Verschieden war nur die Geschwindigkeit, mit der die Änderung eintrat; so erfolgte die Abnahme der ersten 0,0015 mm bei einer Alterungstemperatur von 110, 150, 200, 240, 260° in 100 bzw. 35, 18, 7, 5 Min. Die graphische Darstellung (Fig. 3) dieser Werte zeigt die Gleichmäßigkeit des Verlaufs bei den verschiedenen Alterungstemperaturen, so daß keine Veranlassung vorliegt, an eine Umwandlung von einer Phase in eine andere bei einer ganz bestimmten Temperatur zu denken.

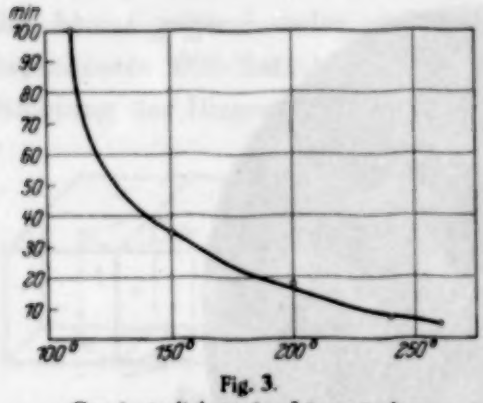


Fig. 3.
Geschwindigkeit der Längenänderung bei verschiedenen Ablesungstemperaturen.

6. Metallographisch sind wir nicht zu ganz klaren Resultaten gekommen. Nach dem Abschrecken von hohen Temperaturen zeigt das Schliffbild ein grobes Kristallgefüge, beim Altern auf Temperaturen von 100 bis 300° und darauffolgendem Abschrecken erhält man hauptsächlich an den Korngrenzen, doch auch auf den groben Kristallen winzig kleine Ausscheidungen, die wir für Mangan halten möchten und vielleicht aus den über das Verhältnis 3 : 1 hinausgehenden Mangan-Kupfer-Atomen sich rekrutieren. Die Ausscheidungen nehmen bei längerer Alterung und höheren Alterungstemperaturen ein wenig zu. Eine Umwandlung des groben Kristallgefüges, abgesehen von einer Zerteilung der Kristalle, haben wir metallographisch nicht nachweisen können*.

* Herr Dr. Merz vom metallographischen Institut der Bergakademie hat uns bei der Herstellung der Schliffe und Schliffbilder und ihrer Deutung bereitwilligst unterstützt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Aus diesen Beobachtungen möchten wir schließen, daß weder ein bestimmtes Gitter noch ein bestimmter Phasenbestandteil für die magnetischen Eigenschaften bedingend sind. Vielmehr scheinen gewisse Störungen in der Gitterstruktur dahin zu führen, daß die Mischkristalle ferromagnetische Eigenschaften annehmen, vielleicht dadurch, daß infolge dieser Störungen Elektronenumordnungen im Mn, Cu, Al auftreten im Sinne einer Annäherung an die ferromagnetischen Atome.

Wir haben nun noch zu prüfen, ob und wie die Beobachtungen von Harang und die von Kussmann und Scharnow mit den unsrigen in Einklang zu bringen sind. Harang findet bei seinen abgeschreckten Gußbronzen — eine hundertstündige Alterung in siedendem Xylol ist, wie wir festgestellt haben, nur von geringer Bedeutung für die Umwandlung vom k.-z. in das fl.-z. Gitter — zwei Gitter, ein k.-z. mit der Kantenlänge 2,97, und ein einfach kubisches mit der Kantenlänge 8,70, deren schwache Linien eventuell auch einem fl.-z. Gitter zugeschrieben werden könnten, wenn die starken einem k.-z. mit der Konstante 2,90 angehören. Daneben findet er gelegentlich ein k.-z. mit der Konstanten 2,94 bis 2,95, das wohl mit dem von uns an Schmiedebronze erhaltenen identisch ist. Harang schreibt das kubische einer Al-Cu-Legierung, das k.-z. einer Al-Mn-Legierung zu. Da wir bei sehr vielen Aufnahmen stets das k.-z. Gitter mit der Konstanten 2,94 allein, oder dieses und das fl.-z. Gitter mit der Konstanten 3,70 erhalten haben, glauben wir an der Annahme dieser beiden Gitter in Schmiedebronze festhalten zu sollen.

Kussmann und Scharnow besaßen unter den von ihnen behandelten Legierungen eine solche von ihnen allerdings nur flüchtig erwähnte, die sich in magnetischer Beziehung genau so verhielt, wie die unsrige, sie hatte überdies ziemlich genau die Zusammensetzung 1 : 3 der Al- und Mn-Cu-Atome. Vermutlich wird sie das gleiche Verhalten auch in anderer Beziehung zeigen. Bei der von Kussmann und Scharnow ausführlicher diskutierten Legierung mit dem Atomverhältnis 1 : 4,8 fanden sie im Gegensatz dazu bei 130° einen starken Anstieg der Koerzitivkraft und sehr kompliziert von der Alterung abhängende Sättigungswerte. Schliffbilder ließen das Auftreten einer neuen Phase erkennen. Wir glauben, daß infolge des von 1 : 3 stark abweichenden Verhältnisses die Resultate mit den an anderen Legierungen gewonnenen nicht vergleichbar sind, und daß daher aus diesen Resultaten etwas auf die Beschaffenheit der Träger magnetischer Eigenschaften schwerlich mit Sicherheit erschlossen werden kann, insbesondere, da ihre Messungen nicht durch Strukturuntersuchungen ergänzt worden sind. Nach unseren Erfahrungen

wird man infolge der vermutlich großen Unordnung in der Gitterstruktur keine deutlichen Röntgenstrukturaufnahmen bekommen.

Es mögen endlich noch einige Einzelheiten unserer Meßanordnungen und Messungen hier folgen.

1. Zum Glühen und zum Altern der Proben wurden sie in einem Quarzrohr in einem elektrisch heizbaren Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht; das Quarzrohr wurde vor und während der Heizung evakuiert. Das Abschrecken geschah in der Weise, daß die Probe aus dem schnell geöffneten Quarzrohr durch Luft in Wasser fiel.

2. Die Röntgenspektrogramme wurden in einer Debyekamera mit 3 cm Radius aufgenommen. Als Strahlungsquelle diente die Cu-Antikathode einer Haddingschen Metallröntgenröhre (von Leiss) mit 0,01 mm-Nickelfilter, so daß nur die Cu-K_α-Strahlung zur Verwendung kam. Die Spannung betrug etwa 50 kV, die Stromstärke 10 mA, die Aufnahmezeit 30 bis 40 Min., zuweilen auch etwas länger. Als beugendes Stäbchen wurde teils ein fester Zylinder von 0,84 mm Durchmesser, teils auch Pulver benutzt; der feste Zylinder war aus einem vollen Stück herausgearbeitet, das Pulver wurde durch Abfeilen gewonnen, mit einem Klebstoff vermischt und zu einem kleinen Zylinder gedrückt. Einige Probefilme, an Cu, Al und zwei Cu-Mn-Legierungen aufgenommen, zeigten die Zuverlässigkeit der Anordnung und die Richtigkeit der Auswertung. Die Ausmessung der mit Mn–Cu gewonnenen Filme ergab sowohl bei dem Gehalt von 20 wie bei dem von 30 % Mn ein aufgeweitetes Cu-Gitter mit den Konstanten 3,70 und 3,81.

3. Die Längenänderung während der Alterung wurde mit einem Fizeau-Pulfrichschen Dilatometer gemessen. Die Probe, ein Zylinderchen von 11 mm Höhe, wurde in die übliche Quarzringanordnung dieses Dilatometers gebracht, die in einem starkwandigen Messinggefäß sich befand. Dieses konnte luftdicht verschlossen und evakuiert werden und war zum Ein- und Austritt der Strahlung über der Quarzringanordnung mit einer planparallelen Glasplatte verkittet. Auf den Quarzring, in dem die Probe stand, war ein Platinwiderstandsthermometer gewickelt, das an einen Kompensationsapparat angeschlossen war, um die Alterungstemperatur verfolgen, konstant halten und messen zu können. Die Alterungstemperatur wurde durch eine elektrische Heizung des Messinggefäßes hergestellt. Als Lichtquelle zur Erzeugung der Interferenzen diente eine He-Hg-Röhre. — Die Messung ging folgendermaßen vor sich: Nach Einsetzen der abgeschreckten Probe in die Quarzanordnung und Überstülpen und Abdichten des Messinggefäßes wurde dieses evakuiert und möglichst

schnell auf die gewünschte Alterungstemperatur geheizt. Dabei wurde die Temperaturzunahme der Probe und durch Abzählen der durch die Mitte des Gesichtsfeldes wandernden Interferenzstreifen von der Wellenlänge 0,501 μ die Längenänderung verfolgt. Bei Konstantwerden der Temperatur, das man in möglichst kurzer Zeit zu erreichen versuchte, fingen die Streifen nach kurzem Stillstehen an, rückwärts zu wandern, und zwar mit um so größerer Geschwindigkeit, je höher die Alterungstemperatur war. Obwohl ein Teil der Verkürzung schon ablief, bis man die

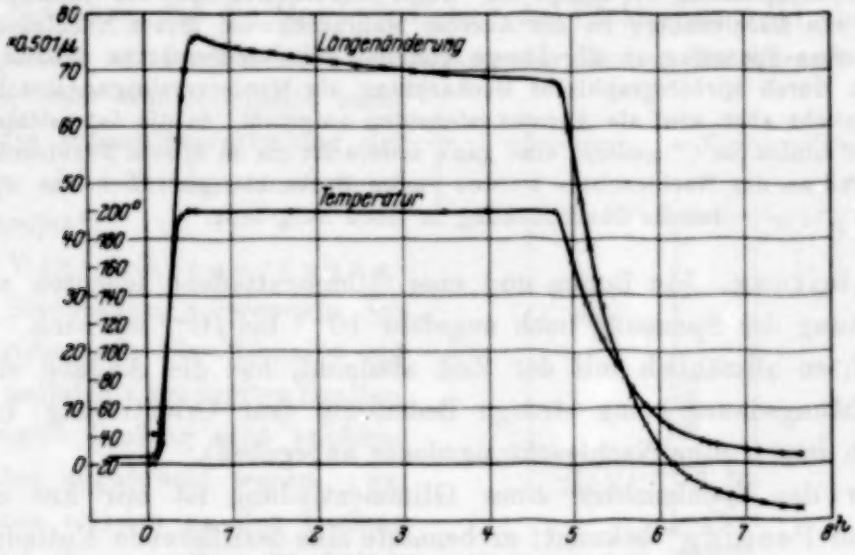


Fig. 4. Verlauf der Längenänderung bei Alterung.

Alterungstemperatur erreichte, und natürlich ein um so größerer, je höher die Alterungstemperatur gewählt wurde, ließ sich die absolute Verkürzung doch bei der Abkühlung feststellen. Man erhielt so genügende Anhaltspunkte, um auf die Art der Änderung bei verschiedenen Temperaturen schließen zu können. In Fig. 4 geben wir zwei Kurven, von denen sich die eine auf die Längenänderung mit der Zeit, die andere auf die Temperaturänderung mit der Zeit bezieht.

Clausthal, Juli 1929.

Das Nachleuchten von Glimmlampen mit Neon, Argon und Neon mit einigen Prozent Argon.

Von **M. J. Druyvesteyn** in Eindhoven (Holland).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1929.)

In Glimmlampen mit Ne, Ar und Ne + einige Prozent Ar sieht man das Glimmlicht nachleuchten, wenn die Spannung während des Nachleuchtens nahe an der Minimum-Brennspannung der Lampe ist. Außer dem Nachleuchten des Glimmlichtes ist immer ein Nachleuchten in der Aureole wahrzunehmen; dieses Nachleuchten, das auch ohne Spannung an der Lampe während des Nachleuchtens auftritt, erweist sich durch spektrographische Beobachtung als Wiedervereinigungsleuchten. Das Glimmlicht aber wird als Anregungsleuchten aufgefaßt, da die Intensitätsverteilung der Linien im Glimmlicht eine ganz andere ist als in diesem Nachleuchten. Im Anschluß an das Nachleuchten werden einige Beobachtungen über eine dynamische Zündspannung in Neon mitgeteilt.

Einleitung. Ein Bogen und eine Glimmentladung leuchten nach Ausschaltung der Spannung noch ungefähr 10^{-3} bis 10^{-2} sec nach. Da das Leuchten allmählich mit der Zeit abnimmt, hat die Angabe einer Nachleuchtungsdauer keine strenge Bedeutung (zur Orientierung habe ich jedoch immer eine Nachleuchtungsdauer angegeben).

Über das Nachleuchten einer Glimmentladung ist mir nur eine Arbeit von Penning* bekannt; er benutzte eine oszillierende Entladung in Neon und beobachtete diese mit dem Stroboskop. Penning bemerkte, daß das negative Glimmlicht sich nach Erlöschen der eigentlichen Entladung von der Kathode entfernte und diffus wurde. Die Spannung an der Lampe während des Nachleuchtens war nahe an der Löschspannung der Lampe.

Das Nachleuchten eines Bogens aber ist von mehreren Forschern untersucht; da Seeliger** gerade einen zusammenfassenden Bericht hierüber geschrieben hat, möchte ich nur folgendes mitteilen.

1. Das Nachleuchten eines Bogens ist ein Wiedervereinigungsleuchten.

2. Bei einem Wiedervereinigungsleuchten sind die höheren Terme einer Serie im Verhältnis zu den niedrigen stärker als bei einem Anregungsleuchten.

3. Die Wahrscheinlichkeit einer Wiedervereinigung zwischen Elektronen und positiven Ionen nimmt zu mit abnehmender Relativgeschwindigkeit zwischen Elektronen und Ionen. Wahrscheinlich ist ein Wieder-

* F. M. Penning, Phys. ZS. **27**, 187, 1926.

** R. Seeliger, ebenda **30**, 329, 1929.

vereinigungsleuchten fast nur wahrnehmbar bei einer Geschwindigkeit der Elektronen < 1 Volt.

Ich habe das Nachleuchten von Glimmlampen, die mit Neon, Argon und Neon mit $^1/_2$ bis 3% Argon gefüllt waren, visuell und mit dem Spektrographen beobachtet. Da im Nachleuchten manchmal ein Wiedervereinigungsspektrum auftritt, kann man durch Vergleich dieses Spektrums mit dem der Hauptentladung entscheiden, ob die Hauptentladung ein Anregungsleuchten oder ein Wiedervereinigungsleuchten emittiert. Man soll aber bedenken, daß die Geschwindigkeit der Elektronen wohl einen Einfluß ausübt auf die Intensitätsverteilung der Linien des Anregungsspektrums, aber wahrscheinlich nicht auf die Intensitätsverteilung der Linien eines Wiedervereinigungsspektrums*:

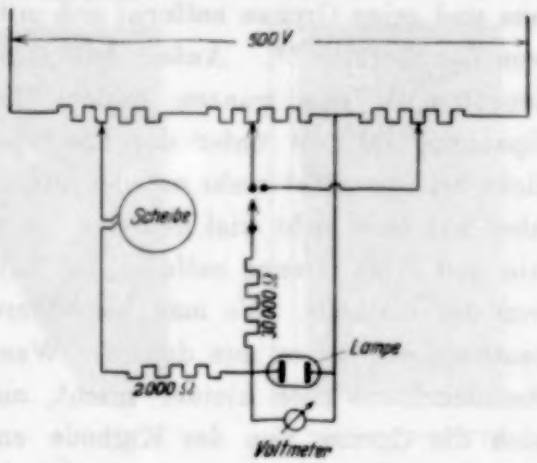


Fig. 1.

Versuchsanordnung: Als Stroboskop verwendete ich eine rotierende Ebonitscheibe mit acht radialen 1 mm breiten Spalten, auf deren Umfang acht kupferne Streifen angebracht waren, zwei Bürsten wurden an den Umfang der Scheibe gedrückt. Die Schaltung (Fig. 1) ist so angeordnet, daß, wenn jede Bürste einen Streifen berührt, die Lampe brennt, und daß, wenn sie keinen Kontakt machen, die Spannung an der Lampe einen bestimmten Wert hat**. Die Lampe, die so hinter die Scheibe gesetzt war, daß man das Glimmlicht auf seiner Kante sah, hatte als Elektroden

* A priori darf man erwarten, daß auch die relative Intensität der Linien eines Wiedervereinigungsleuchtens von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängig ist, diese Abhängigkeit aber zu vernachlässigen ist, wenn die Elektronengeschwindigkeit, wie in diesem Falle, sehr klein ist.

** Ein Nachteil dieser Methode ist, daß, wenn im Nachleuchten noch ein Strom durch die Lampe geht, eine besondere Potentialdifferenz auf dem Widerstande von 30000 Ω entsteht. Hierdurch nimmt die Spannung während des Nachleuchtens nicht sofort den abgelesenen Endwert an. Um dies zu untersuchen, wurde die Spannung an der Lampe als Funktion der Zeit mit der Braunschen Röhre beobachtet. Es zeigte sich, daß, wenn die Spannung während des Nachleuchtens mehr als 50 Volt unter der Löschspannung der Lampe war, diese im Nachleuchten sofort den Endwert erreichte. War aber die Spannung während des Nachleuchtens nur 30 Volt (oder weniger) unter der Löschspannung der Lampe, dann fiel die Spannung im Nachleuchten ein wenig unter den Endwert und stieg in ungefähr $4 \cdot 10^{-4}$ sec wieder bis auf den Endwert.

zwei Eisen- (oder Nickel-) Platten, eventuell eine Platte als Kathode und einen Ring als Anode. Die Entfernung der gut entgasten Elektroden war, bei den Platten, $^1/_2$ mm und der Gasdruck 4 mm bis 2 cm. Unter diesen Umständen kommt das Glimmlicht auf der Außenseite der Kathode zustande.

Visuelle Beobachtungen. In mit Neon von 6 mm bis 2 cm Druck* gefüllten Lampen entsteht auf der Kathode das gelbe Glimmlicht und in dem ganzen Ballon eine rote Aureole. Wenn während des Nachleuchtens die Spannung 10 bis 30 Volt unter der Löschspannung der Lampe ist, leuchtet das Glimmlicht ungefähr 10^{-3} sec nach, breitet sich aus und seine Grenze entfernt sich mit einer Geschwindigkeit von 8 m/sec von der Kathode**. Außer dem Glimmlicht sieht man ein rotes Nachleuchten in dem ganzen Ballon, das $5 . 10^{-4}$ sec dauert. Wenn die Spannung 60 Volt unter der Löschspannung ist, sieht man das Glimmlicht beinahe nicht mehr nachleuchten. Das rote Nachleuchten der Aureole aber hat sich nicht viel geändert, es reicht nicht ganz bis zur Kathode hin und seine Grenze entfernt sich mit einer Geschwindigkeit von 9 m/sec von der Kathode. Wo man bei höherer Spannung das Glimmlicht nachleuchten sah, ist es nun dunkel. Wenn man die Spannung während des Nachleuchtens noch kleiner macht, nimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die Grenze von der Kathode entfernt, ab. Liegt keine Spannung zwischen den Elektroden während des Nachleuchtens, so entfernt sich das rote Nachleuchten nicht mehr von der Kathode (vgl. Fig. 2; das Glimmlicht ist vertikal gezeichnet, die Zeit nimmt nach unten zu).

Ist die Anode ein Ring und die Spannung im Nachleuchten negativ, so ist dieser Ring im Nachleuchten von einer dunklen Schicht umgeben.

Bei einer großen Anzahl Umdrehungen der Scheibe sieht man in der Aureole zwischen Hauptentladung und Nachleuchten eine schwarze Linie. Diese dunkle Periode dauert ungefähr $5 . 10^{-5}$ sec.

Bei Argon ist in der Hauptentladung das blaue Glimmlicht von einem roten Rand umgeben. Eine echte Aureole ist nicht zu sehen. Im Nachleuchten bei einer Spannung von 10 bis 30 Volt unter der Löschspannung sieht man das Glimmlicht während $2 . 10^{-3}$ sec nachleuchten und sich ausbreiten. Die Grenze entfernt sich mit einer Geschwindigkeit von 3 m/sec von der Kathode. Vor dem Glimmlicht sieht man ein gelbes Nachleuchten, eine kleine Aureole. Da die Intensität viel kleiner ist als bei Neon,

* Das Neon enthielt 1 bis 3% Helium.

** Siehe auch F. M. Penning, Phys. ZS. 27, 187, 1926.

ist es nicht so gut wahrnehmbar. Wenn die Spannung 50 Volt unter der Löschspannung ist, leuchtet das Glimmlicht nicht mehr nach und die Grenze des gelben Nachleuchtens entfernt sich mit einer Geschwindigkeit von 2 m/sec von der Kathode. Diese Geschwindigkeit nimmt bei fallender Spannung bis Null ab. Dies Nachleuchten ist dem des Neons sehr ähnlich, nur ist die Aureole bei Argon im Nachleuchten auf eine Breite von $^1/_2$ cm vor der Kathode beschränkt.

Bei Neon mit ein wenig Argon (Ne + $^1/_2$% Ar bis Ne + 3% Ar) sieht man in der Hauptentladung außer dem gelben Glimmlicht eine

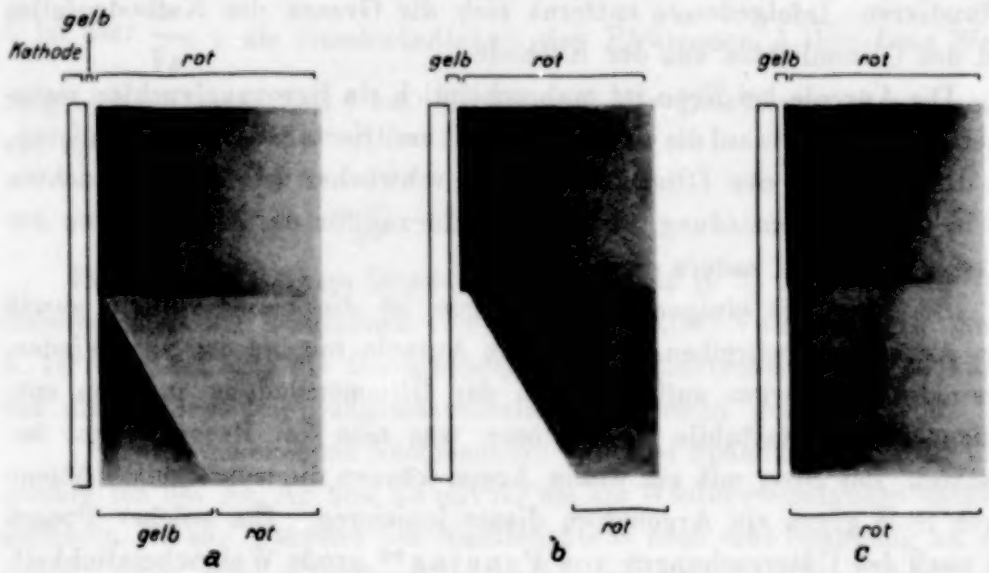


Fig. 2.

Zeichnung des Nachleuchtens einer Neonglimmlampe. Links sieht man die Kathode, daneben das gelbe Glimmlicht und rechts die rote Aureole; oben ist die Glimmentladung, unten das Nachleuchten gezeichnet. Bei a ist die Spannung an der Lampe während des Nachleuchtens 20 Volt unter der Löschspannung, bei b ist sie 60 Volt unter der Löschspannung und bei c ist sie 0 Volt.

blaue Aureole, die den ganzen Ballon füllt. Das Nachleuchten des Glimmlichtes während $3 \cdot 10^{-2}$ sec und der Aureole während 10^{-3} sec hat große Ähnlichkeit mit derselben Erscheinung in Neon; nur leuchtet das Glimmlicht länger nach und die Aureole ist statt rot bei Neon nun blau.

Eine Besonderheit ist aber, daß die blaue Aureole viel stärker ist im Nachleuchten als in der Hauptentladung. Bei negativer Spannung während des Nachleuchtens (wenn die Anode ein Ring ist) bedeckt sich die Anode mit einer schwarzen Schicht.

Die Erklärung des Nachleuchtens ist wahrscheinlich für das Glimmlicht und für die Aureole ganz verschieden.

Ohne hier näher auf eine tiefere Erklärung des Glimmlichtes einzugehen, kann man qualitativ die Eigenschaften des Nachleuchtens doch

ziemlich plausibel machen. Wenn man die Spannung an der Lampe plötzlich z. B. 10 Volt unter die Löschspannung der Lampe bringt, so entstehen wohl immer neue positive Ionen und Elektronen, nur ist ihre Anzahl gerade zu klein, um einen stationären Zustand zu geben. Das Glimmlicht leuchtet also nach und um so kürzer und schwächer, je tiefer die Spannung während des Nachleuchtens ist. Was nun die wahrgenommene Ausbreitung angeht, so muß man bedenken, daß der Kathodenfall durch ein Übermaß positiver Ionen entsteht. Ändert man plötzlich die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode, so muß das Übermaß positiver Ionen fortdiffundieren. Infolgedessen entfernt sich die Grenze des Kathodenfalles und des Glimmlichtes von der Kathode.

Die Aureole bei Neon ist wahrscheinlich ein Resonanzleuchten metastabiler Atome*, die auf die vom Glimmlicht emittierte Strahlung resonieren. Da die Intensität des Glimmlichtes viel schwächer ist im Nachleuchten als in der Hauptentladung, wird die Erklärung für das Nachleuchten der Aureole eine ganz andere sein.

Bei Neon mit einigen Prozent Argon ist die blaue Aureole gewiß dem Argon zuzuschreiben. Die blaue Aureole möchte ich als Wiedervereinigungsspektrum auffassen. In der Glimmentladung in Neon entstehen viele metastabile Neon-Atome, was man am Resonanzlicht beobachtet. Bei Neon mit ein wenig Argon können die metastabilen Atome durch Stoß gegen ein Argonatom dieses ionisieren. Ein solcher Prozeß hat nach den Untersuchungen von Penning** große Wahrscheinlichkeit.

Man hat also in dem Ballon eine große Anzahl positiver Argon-Ionen, und da die Feldstärke in der Aureole klein ist, wird die Geschwindigkeit der Elektronen auch klein sein und es kann ein Wiedervereinigungsleuchten auftreten.

Seeliger und Mierdel*** fassen die Aureole als Anregungsleuchten auf. Sie nehmen an, daß die Elektronen, die eine zu kleine Geschwindigkeit haben, um das Neon anzuregen, weit im Gase durchdringen und dann das Argon anregen. Wenn man bei dieser Erklärung auch eine Ionisation des Argons annimmt, so ist ein Wiedervereinigungsleuchten auch auf solche Weise zu erklären.

Wenn im Nachleuchten die Spannung an der Lampe Null Volt ist, leuchtet das Glimmlicht nicht nach und es entstehen keine Elektronen und Ionen mehr. Die Geschwindigkeit der Elektronen nimmt allmählich

---

* W. de Groot, Physica **6**, 53, 158, 1926; Naturw. **14**, 104, 1926.
** F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928.
*** R. Seeliger und G. Mierdel, ebenda **19**, 230, 1923.

ab. Auch wenn keine schnellen Elektronen aus dem Glimmlicht kommen, dauert es doch noch einige Zeit, ehe die Energie der Elektronen in der Aureole auf den gaskinetischen Wert gesunken ist. Diese Zeit kann man einfach abschätzen. Die Elektronen verlieren ihre Energie durch elastische Zusammenstöße mit den Edelgasatomen. Bei einem elastischen Stoße verliert ein Elektron, solange seine kinetische Energie groß ist in bezug auf die eines Atoms, im Durchschnitt die Energie $\Delta\varepsilon = \alpha\varepsilon$, dann ist:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\alpha C \varepsilon^{3/2}}{\lambda}.$$

C ist hier $\frac{v}{\sqrt{\varepsilon}}$, v die Geschwindigkeit der Elektronen, λ ihre freie Weglänge. Nach einer Zeit t hat die Energie der Elektronen abgenommen von ε_0 bis ε.

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0}} = \frac{\alpha C}{2\lambda} t.$$

Für Neon mit 6 mm Druck ergibt sich, daß in $2 \cdot 10^{-5}$ sec die Geschwindigkeit der Elektronen von 1 Volt auf 0,087 Volt abnimmt. Nach $5 \cdot 10^{-5}$ sec ist also die Geschwindigkeit der Elektronen gewiß so klein, daß die Wiedervereinigungswahrscheinlichkeit recht groß geworden ist.

Das wahrgenommene Nachleuchten bei einer Spannung von Null Volt möchte ich bei Ne, Ar und Ne mit Ar als ein Wiedervereinigungsleuchten auffassen. Wenn während des Nachleuchtens noch eine Spannung an der Lampe liegt, wird man das Wiedervereinigungsleuchten nur dort beobachten, wo die Geschwindigkeit der Elektronen genügend klein ist. Bei einer positiven Spannung während des Nachleuchtens bleibt das Feld fast ganz vor der Kathode konzentriert, was man bei hoher Spannung an dem Nachleuchten des Glimmlichtes, bei niedriger Spannung an dem dunklen Gebiet vor der Kathode sieht. Die dunkle Periode in der Neonaureole beim Ausschalten der Spannung entspricht vielleicht der Zeitdauer, die die Elektronen brauchen, um ihre Geschwindigkeit bis auf gaskinetische Werte zu verlieren*.

Spektrographische Beobachtungen. Da ich im Nachleuchten der Glimmlampen bei niedriger Spannung ein Wiedervereinigungsspektrum vermutete, photographierte ich mit einem kleinen lichtstarken Fuess-Spektrographen die Spektra der Hauptentladung und des Nachleuchtens zwischen 4000 und 7000 Å. Die Grenzlinie Hauptentladung-Nachleuchten wurde auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Kathode der Lampe

* L. J. Hayner, ZS. f. Phys. **35**, 365, 1925; C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.

stand parallel zur Scheibe, so daß Glimmlicht und Aureole zusammen photographiert wurden. Die Spannung während des Nachleuchtens war immer Null Volt. Die Beleuchtungsdauer variierte von 1 bis 8 Stunden.

Im Glimmlicht in reinem Neon sind sowohl die Linien des Atoms wie die des positiven Ions wahrnehmbar. Die stärksten Linien sind die roten Bogenlinien $1s - 2p$*, noch 50 schwächere Bogenlinien, die alle höhere Terme als Anfangsniveau haben, und 13 Funkenlinien** zwischen 4500 und 4200 Å waren zu identifizieren. Ich fand keine Linien anderer Elemente. Was das Nachleuchten angeht, so kann man die Linien in drei Gruppen trennen:

1. Linien, die nicht nachleuchten (sie leuchten gewiß weniger als 10^{-4} sec nach), diese Linien gehören zum Funkenspektrum des Neons.

2. Die Bogenlinien $1s - 2p$, die $6 \cdot 10^{-4}$ sec nachleuchten, sind im Nachleuchten schwächer als im Glimmlicht; man sieht keinen Unterschied zwischen den Linien, die zu s_2 und s_4 oder zu den metastabilen Niveaux s_3 und s_5 gehören.

3. Fast alle anderen Bogenlinien, die auch nachleuchten, werden aber beim Ausschalten der Spannung plötzlich stärker, darauf werden sie wieder schwächer. Nicht alle Linien werden beim Ausschalten der Spannung gleichviel verstärkt. In einer Serie nimmt der Intensitätssprung beim Ausschalten der Spannung bei höheren Termen zu. Dieser Effekt wurde beobachtet bei $2p_{10} - ms_2$ ($m = 4, 5$), $2p_{10} - ms_5$ ($m = 4, 5, 6$), $2p_{10} - md_3$ ($m = 4, 5, 6$), $2p_{10} - md_{5,6}$ ($m = 4, 5, 6$) und $2p_9 - md'_4$ ($m = 5, 6\ 7$.)

Das Argonspektrum*** hat eine große Ähnlichkeit mit dem Neonspektrum, im Glimmlicht treten die roten Argonlinien (des Atoms) wie die blauen Argonlinien (des Ions) auf. Die starken Linien des roten Spektrums, die auf der Platte vorkommen, gehören dem Übergang $1s - 3p$ an (die Linien $1s - 2p$ sind ultrarot). Wieder erhält man, dem Nachleuchten nach, drei Gruppen von Linien:

1. Linien, die nicht nachleuchten ($< 10^{-4}$ sec), diese Linien gehören zum blauen Argonspektrum.

---

* Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren 1922.

** L. Bloch, E. Bloch und G. Déjardin, Journ. de phys. **7**, 129, 1926; T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **46**, 856, 1928.

*** K. W. Meissner, ZS. f. Phys., **39**, 172, 1926 und **40**, 839, 1926; T. L. de Bruin, Versl. Amsterdam **37**, 553, 1928.

2. Linien, die nachleuchten, aber im Nachleuchten immer schwächer sind als in der Hauptentladung; es sind die Linien $1s - 3p$ des roten Argonspektrums.

3. Einige Linien, die in der Hauptentladung sehr schwach sind, werden beim Ausschalten der Spannung stärker, sechs dieser Linien

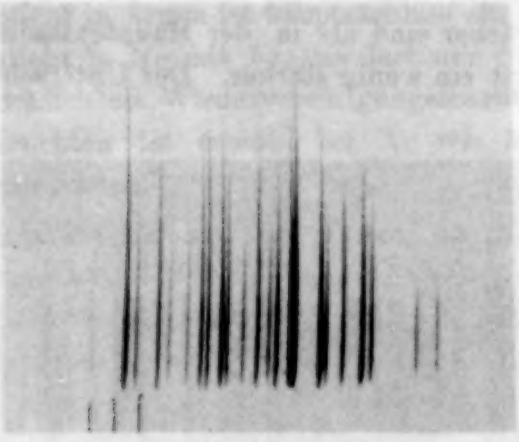


Fig. 3.

Das Nachleuchten der roten Neonlinien. In Fig. 3 bis 5 ist unten die Glimmentladung, oben das Nachleuchten, die größeren Wellenlängen sind rechts. Die mit einem Strich angegebenen Linien der Fig. 3 werden im Nachleuchten erst stärker als in der Glimmentladung (es sind die Linien 5764,4 : $2p_9 - 4d'_4$; 5820,2 : $2p_8 - 4d_4$ und 5902,5 : $2p_4 - 4s''''_1$), die übrigen Linien gehören dem Übergang $1s - 2p$ zu, sie sind im Nachleuchten schwächer als in der Glimmentladung.

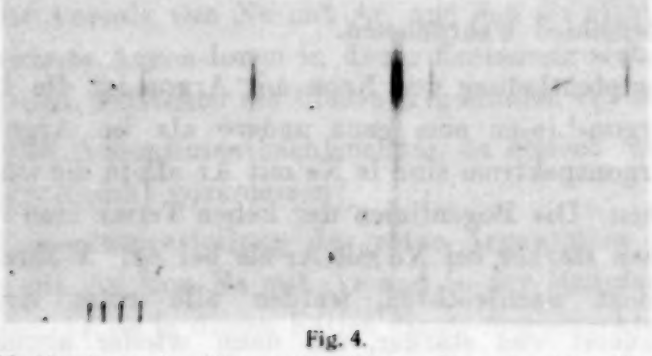


Fig. 4.

Das Nachleuchten der blauen Neonlinien. Die mit einem Strich angegebenen Linien sind Funkenlinien, sie leuchten nicht nach. Die anderen auf der Reproduktion sichtbaren Linien werden beim Ausschalten der Spannung verstärkt.

konnten mit klassifizierten Linien des Atoms identifiziert werden, es sind die Linien $2p_8 - 10d_4$, $2p_9 - 9d'_4$, $2p_{10} - 6s_5$, $2p_{10} - 7d_3$, $2p_{10} - 8d_5$ und $2p_{10} - 8d_6$, diese Linien haben alle hohe Terme als Anfangsniveau.

In Glimmlampen mit Neon + $^1/_2$ bis 3% Argon (im folgenden Neon mit Argon genannt) kommen die Neonlinien fast nur im Glimmlicht, die Argonlinien fast nur in der Aureole vor.

Die Neonlinien haben in der Hauptentladung und im Nachleuchten von Ne mit Ar große Ähnlichkeit mit den in reinem Neon, nur ist ein Unterschied vorhanden; während die Linien $1s - 2p$ in reinem Neon im Nachleuchten schwächer sind als in der Hauptentladung, werden sie in Neon mit Argon erst ein wenig stärker. Der Unterschied ist aber gering.

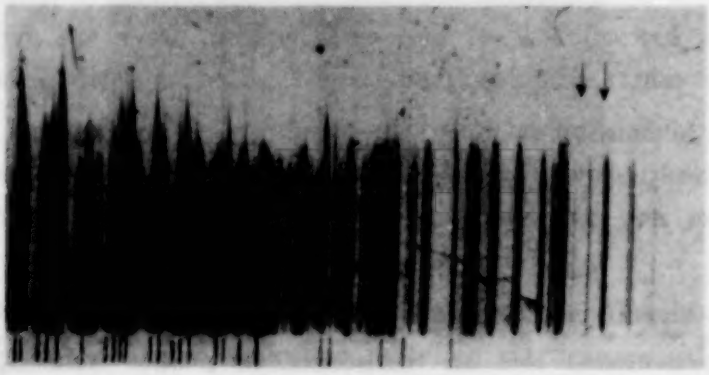


Fig. 5.

Das Nachleuchten des Argons. Die mit einem Strich angegebenen Linien gehören zur Gruppe 2, die mit einem Pfeile zur Gruppe 3 (es sind 4921,0 : $2p_8 - 10d_4$ und 4956,8 : $2p_9 - 9d_4'$). Die übrigen Linien gehören zur Gruppe 1.

Zwischen den Linien mit den verschiedenen s-Termen als Endniveau konnte ich keinen Unterschied wahrnehmen.

In der Hauptentladung von Neon mit Argon ist die Intensitätsverteilung der Argon-Linien eine ganz andere als im Argon-Glimmlicht. Vom blauen Argonspektrum sind in Ne mit Ar allein die stärksten Linien schwach zu sehen. Die Bogenlinien der hohen Terme sind relativ zu den niedrigen Termen stärker bei Ne mit Ar als bei Ar. Während die blauen Argonlinien nicht nachleuchten, werden alle roten Argonlinien im Nachleuchten zuerst viel stärker, um dann wieder abzunehmen. Ungefähr $7 . 10^{-4}$ sec nach dem Ausschalten der Spannung haben die Linien wieder dieselbe Intensität wie in der Hauptentladung. Die Linien werden beim Ausschalten der Spannung ungefähr 5- bis 20 mal stärker. Das Intensitätsverhältnis der roten Argonlinien ist fast dasselbe im Nachleuchten wie in der Hauptentladung (also ganz anders wie bei reinem Argon). Das Intensitätsverhältnis der roten Argonlinien im Nachleuchten bei Argon und bei Neon mit Argon ist ungefähr gleich.

Behandeln wir bei der Erklärung* dieser Versuche erst die Argonlinien. In der Lampe mit reinem Argon haben wir in der Hauptentladung nur das Glimmlicht zu betrachten (das rote Band vor dem Glimmlicht rechnen wir mit zum Glimmlicht). In der Lampe mit Neon + Argon kommen die Ar-Linien fast nur in der Aureole vor. Man kann das Versuchsmaterial erklären mit den folgenden Annahmen:

1. Das Glimmlicht in Argon ist hauptsächlich ein Anregungsleuchten.

2. Das Argonlicht in Ne mit Ar, das fast nur in der Aureole vorkommt, ist hauptsächlich ein Wiedervereinigungsleuchten.

3. Das Nachleuchten ist sowohl bei Ar wie bei Ne mit Ar ein Wiedervereinigungsleuchten.

Die erste Annahme berührt eine Frage, die schon oft diskutiert worden ist**. Franck und Jordan und Güntherschulze haben sie verteitigt. Seeliger, Compton und Dewey sehen dagegen das Glimmlicht als ein Wiedervereinigungsleuchten an. Die hier mitgeteilten Versuche würden sich nicht ohne spezielle Hypothesen erklären lassen, falls das Glimmlicht ein Wiedervereinigungsleuchten wäre. Selbstverständlich kann nur behauptet werden, daß unter den hier benutzten Umständen das Glimmlicht hauptsächlich ein Anregungsleuchten ist. Die Umstände waren: Gasdruck 6 mm, anomaler Kathodenfall, Stromdichte ungefähr 20 mA/cm². Die zweite Annahme ist schon auf Seite 296, die dritte auf Seite 297 diskutiert. Mit diesen Annahmen ist nun verständlich, daß:

1. die blauen Argonlinien stark sind im Argon-Glimmlicht, sehr schwach in der Aureole von Ne mit Ar, und daß sie nicht nachleuchten; da doppeltionisierte Argon-Ionen in dieser Entladung wahrscheinlich sehr selten vorkommen, entstehen die blauen Argonlinien nur durch Anregung;

2. die roten Argonlinien nachleuchten, da einfach ionisierte Argon-Ionen in großer Anzahl vorkommen;

3. die Intensitätsverteilung der roten Argonlinien dieselbe ist im Nachleuchten von Ar, von Ne mit Ar und in der Hauptentladung (Aureole) von Ne mit Ar, da in diesen Fällen dieses Argonspektrum ein Wiedervereinigungsspektrum ist;

4. die Intensitätsverteilung der roten Argonlinien im Argon-Glimmlicht eine andere ist als in den Fällen unter 3; die Linien hoher Terme

---

* Siehe auch L. J. Hayner, ZS. f. Phys. **35**, 365, 1926; C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1926.

** R. Seeliger, Phys. ZS. **30**, 329, 1929 und ZS. f. Phys. **41**, 535, 1927; A. Güntherschulze, ebenda **40**, 545, 1926.

relativ schwach sind im Glimmlichte im Verhältnis zu den unter 3. genannten Fällen.

Die Erklärung der Beobachtungen bei reinem Neon ist der beim Argon sehr ähnlich. Auch bei Neon muß man für das Glimmlicht ei Anregungs-, für das Nachleuchten ein Wiedervereinigungsleuchten annehmen, um den Unterschied zwischen Glimmlicht und Nachleuchten zu verstehen. Da der Unterschied im Nachleuchten und in der Hauptentladung zwischen niedrigen und hohen Termen bei Neon sehr groß ist, kann man das Glimmlicht nicht nur als Wiedervereinigungsleuchten betrachten, wenn man nicht gleichfalls annimmt, daß das Intensitätsverhältnis im Linienspektrum eines Wiedervereinigungsleuchtens von der Geschwindigkeit der Elektronen oder von der elektrischen Feldstärke abhängt. Diese Annahme ist aber ganz ad hoc gemacht.

Ich erwartete, daß die Neonlinien bei Neon mit Argon sich fast gleich verhalten würden wie bei Neon, da die Neonlinien in beiden Fällen in der Hanptentladung einem Anregungs-, im Nachleuchten einem Wiedervereinigungsspektrum zugehören. Die Beobachtungen bestätigten meine Ansicht nicht (s. Seite 299). Die kleinen Unterschiede zwischen den beiden Fällen können dadurch entstehen, daß beim Neon die metastabilen Neonatome lange, beim Neon mit Argon nur kurze Zeit leben. Ich kann aber in dieser Richtung keine gute Erklärung der Beobachtungen geben.

Die wichtigsten Ergebnisse der spektrographischen Untersuchungen sind meines Erachtens:

1. Das Nachleuchten (bei niedriger Spannung) einer Glimmlampe ist ein Wiedervereinigungsleuchten. Andere Forscher sind hinsichtlich des Bogens zu demselben Schluß gekommen.

2. Man hat im Nachleuchten ein einfaches Mittel, um Linien des Atoms und des positiven Ions zu trennen.

3. Man muß das Glimmlicht, das bei diesen Versuchen auftritt, hauptsächlich als Anregungsleuchten betrachten, um die Intensitätsunterschiede bei den verschiedenen Linien zwischen Glimmlicht und Nachleuchten erklären zu können.

Die dynamische Zündspannung in Neon. Im Anschluß an die visuellen Beobachtungen des Nachleuchtens habe ich einige dynamische Zündspannungen gemessen. Die Spannung an der Lampe änderte sich mit der Zeit nach Fig. 6*. Das Schaltungsschema war analog Fig. 1. Die Lampe (6 mm Neon) hatte einen Ring als Anode und eine Platte als

* Siehe aber Fußnote **, S. 293.

Kathode. Macht man V_0 höher als die statische Zündspannung, hält V_1 unter der Löschspannung der Lampe und erniedrigt nun allmählich V_0, so bemerkt man, daß V_0 unter die statische Zündspannung sinken kann, ohne daß die Lampe erlischt. Die Spannung V_0, bei welcher die Lampe gerade ausgeht, ist eine dynamische Zündspannung. Sie liegt immer zwischen der statischen Zünd- und Löschspannung und hängt außer von

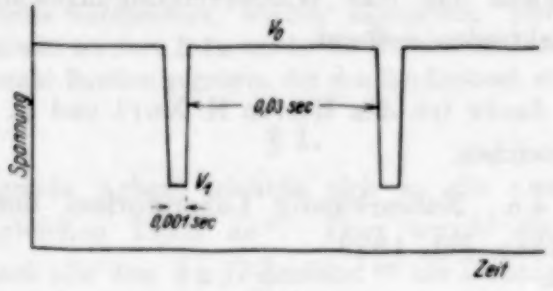


Fig. 6.

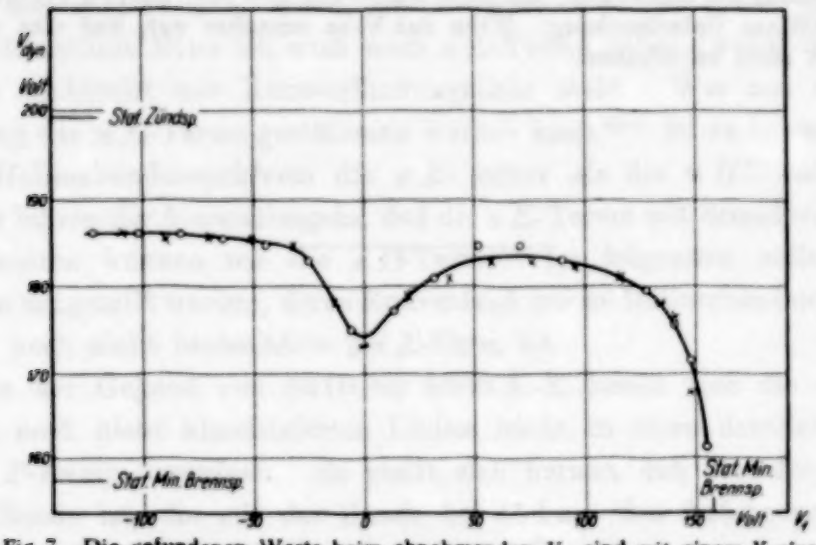


Fig. 7. Die gefundenen Werte beim abnehmenden V_1 sind mit einem Kreise, die beim zunehmenden V_1 mit einem Kreuze angegeben.

der Lampe und dem Vorschaltwiderstand auch noch von V_1 und von der Zeitdauer ab, während welcher die Spannung V_1 angelegt ist.

Oschwald und Tarrant* haben nach einer derartigen Zündspannung ohne Erfolg gesucht, Nimmo** dagegen hat sie festgestellt.

Fig. 7 zeigt die dynamische Zündspannung V_{dyn} als Funktion von V_1 (bei einer Dauer von 10^{-3} sec von V_1). Aus der Figur sieht man,

* U. A. Oschwald und A. G. Tarrant, Proc. Phys. Soc. **36**, 262, 1924.

** R. R. Nimmo, ebenda **39**, 238, 1927; vgl. auch E. Mauz und R. Seeliger. Phys. ZS. **26**, 47, 1925 (die Lampen von Nimmo enthielten wahrscheinlich unreines Neon).

daß die dynamische Zündspannung zwischen den angegebenen Werten der statischen Zünd- und Minimum-Brennspannung liegt, daß sie ein Minimum hat für $V_1 = 0$ Volt* und daß sie abnimmt, wenn V_1 sich der Löschspannung nähert. Der letzte Effekt ist verständlich, da das Glimmlicht bei diesen Werten von V_1 stark nachleuchtet. Das Minimum in V_{dyn} (für $V_1 = 0$ Volt) hängt wahrscheinlich mit der Beobachtung zusammen, daß in diesem Falle das rote Wiedervereinigungsleuchten sich nicht mehr von den Elektroden entfernt.

Zum Schluß danke ich den Herren H. Nort und E. Cassee für ihre Hilfe bei den Versuchen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Juli 1929.

* Das Minimum bei V_1 gleich Null Volt ist am deutlichsten bei 0,001 sec Unterbrechung der Entladung; die ganze Kurve war aber sehr ähnlich bei 0,0015 sec und 0,0005 sec Unterbrechung. Wenn das Neon unsauber war, war eine ähnliche Kurve oft nicht zu erhalten.

Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. III.

Von **G. H. Dieke** in Groningen und **S. Imanishi** und **T. Takamine** in Tokio.

(Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Die Banden, die Kombinationen der $4s$-, $5s$-, $6s$-, 4δ-, 5δ- und 6δ-Terme mit einem neuen Endterm entsprechen, werden angegeben. Der Endterm $2s'$ wird als $2\pi\,{}^3\Sigma$ gedeutet und ist dem B-Zustande des Wasserstoffmoleküls analog. Weiter wird noch eine Anzahl Banden gegeben, die den $2p$-Zustand als Endzustand haben.

§ 1.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die zwei vorhergehenden Abhandlungen gleichen Titels an*. Dort wurde eine Anzahl Banden mitgeteilt, die fast alle den $2\pi\,\Pi$-Zustand** als Endzustand hatten. Nun kann ein π-Elektron, d. h. ein Elektron, dessen Bahnimpuls $l = 2$ ist, außer den $\pi\,\Pi$-Termen, wobei die Projektion σ von l auf die Kernverbindungslinie Eins ist, auch noch $\pi\,\Sigma$-Terme geben, wobei der Bahnimpuls senkrecht zur Kernverbindungslinie steht. Wie aus der Aufspaltung der $\pi\,\Pi$-Terme geschlossen werden kann***, ist zu erwarten, daß beim Heliumbandenspektrum die $\pi\,\Sigma$- höher als die $\pi\,\Pi$-Terme liegen. Ferner lehren die Auswahlregeln, daß die $\pi\,\Sigma$-Terme mit denselben Termen kombinieren können wie die $\pi\,\Pi$-Terme. Im folgenden sollen zuerst Banden mitgeteilt werden, deren Endzustand der im Heliumbandenspektrum bisher noch nicht beobachtete $2\pi\,\Sigma$-Term ist.

In der Gegend von 6310 bis 6360 Å.-E. lassen sich die stärkeren bisher noch nicht klassifizierten Linien leicht in einen deutlich erkennbaren P-Zweig einordnen. Es stellt sich heraus, daß dies der P-Zweig einer Bande ist, die mit der Bande bei 454 mμ den Anfangszustand $4s$ gemeinschaftlich hat. Das wird durch die Übereinstimmung der zweiten und dritten Spalte von Tabelle 2 bewiesen. Da die Linie $R(0)$ anwesend ist, müssen die Rotationsniveaus des Endzustandes mit $j = 0$ beginnen. Der Endzustand muß also ein Σ-Zustand sein. Die Tatsache, daß er mit den σ-Termen kombiniert, und daß nur geradzahlige j-Werte vorhanden sind, läßt darauf schließen, daß wir hier den gesuchten $2\pi\,\Sigma$-Term

---

* I. ZS. f. Phys. **49**, 637, 1928; II. ebenda **54**, 826, 1929. Im folgenden als I. und II. zitiert.

** Für die Bezeichnungsweise siehe II. und G. H. Dieke, „Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls", ZS. f. Phys. **57**, 71, 1929. Im folgenden als „Eigenschaften" zitiert.

*** „Eigenschaften" § 9.

vor uns haben. Bei den übrigen Termen haben sich die einfachen Bezeichnungen s, p, d, x, y, z eingebürgert, die im Gebrauche sehr bequem sind. Wir werden den neuen $2\pi\,\Sigma$-Term der Bequemlichkeit halber auch mit $2s'$ bezeichnen.

Haben wir einmal die Identität der neuen Bande festgestellt, dann können wir die Kombinationen aller bekannten Terme mit dem neuen $2s'$-Term berechnen. Wir müssen erwarten, daß außer den anderen σ-Termen auch die δ-Terme mit dem $2\pi\,\Sigma$-Term kombinieren. Wir geben im folgenden kurz die Besonderheiten der so gefundenen Banden.

§ 2. Die $2s' - \tau s$-Banden.

a) Die Bande $2s' - 5s$ bei λ 535 mμ. Daß diese Bande denselben Endzustand hat wie die eben erwähnte Bande $2s' - 4s$ bei 630 mμ, wird durch die in Tabelle 2 gegebenen Kombinationsbeziehungen bewiesen. Ebenso, daß $5s$ der Anfangszustand sein muß. Die Anwesenheit dieser Bande wurde zuerst von Merton und Pilley* in der Gleichstromentladung festgestellt, und sie wurde von Fujioka** genauer untersucht und analysiert. Wir geben hier Messungen in der ersten Ordnung des 15 Fuß-Konkavgitters, die schon teilweise von Imanishi*** veröffentlicht worden sind.

b) Die Bande $2s' - 6s$ bei λ 495 mμ. Fujioka fand zuerst, daß diese Bande sich in der Gleichstromentladung genau so verhält wie die Bande bei 535 mμ, und fand auch, daß beide Banden denselben Endzustand haben müssen. Die Linien $P(6)$ und $R(4)$ zeigen eine Störung.

Alle $2s' - \tau s$-Banden sind im Gegensatz zu den meisten anderen Heliumbanden nach Violett abschattiert. Die Bande $2s' - 3s$ muß im Ultraroten bei ungefähr 10500 Å.-E. liegen und ist bis jetzt noch nicht beobachtet.

In Tabelle 2 sind die Abstände $2s'(m) - 2p_b(m)$ angeführt, die als Differenzen entsprechender Linien von Banden mit $2s'$ und $2p$ als Endzustand und demselben Anfangszustand gefunden werden. Die Tatsache, daß bei gegebenem m diese Differenzen für die verschiedenen Bandenpaare dieselben sind, beweist die Richtigkeit der Zuordnung der Linien dieser und der folgenden Banden. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung ist zu beachten, daß die Banden so weit auseinander liegen, daß sie immer auf verschiedenen Platten gemessen werden mußten.

---

* T. R. Merton und J. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 267, 1925.
** Y. Fujioka, ZS. f. Phys. **52**, 657, 1928.
*** S. Imanishi, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **10**, 237, 1929.

§ 3. Die $2s' - \tau\delta$-Banden.

a) Der $2s' - 4\delta$-Komplex bei λ 610 mμ. In II. wurde der $2p - 4\delta$-Komplex vollständig gegeben. Deshalb lassen sich alle Linien des $2s' - 4\delta$-Komplexes berechnen. Da der $2s'$-Zustand ein b-Zustand ist, erhalten wir weniger Zweige als bei der Kombination mit dem doppelten $2p$-Zustand.

Bande $2s' - 4z$, ($4\delta\Sigma \rightarrow 2\pi\Sigma$). Starker R-Zweig, schwacher P-Zweig. Wegen der in II. und „Eigenschaften" diskutierten Struktur der z-Terme hat auch bei dieser Bande der R-Zweig fast die Struktur eines normalen P-Zweiges, und der P-Zweig ist außergewöhnlich weit. Die Linie $R(16)$ ist gestört.

Bande $2s' - 4x$. Die Kombination eines b-Zustandes mit einem b-Zustande kann nur einen Q-Zweig geben ($x = \delta\Pi_b$). Dieser Q-Zweig ist mit verhältnismäßig großer Intensität vorhanden.

Bande $2s' - 4y$. Der P-Zweig ist bedeutend stärker als der R-Zweig. Dies ist bemerkenswert, da in der Bande $2p - 4y$ der P-Zweig nur schwach ist und früh abbricht.

Bande $2s' - 4d$. Da im Falle I. („Eigenschaften" § 2), wenn der Elektronenbahnimpuls fest an die Kernverbindungslinie gekoppelt ist, der Bahnimpuls eine gleichförmige Präzession um die Kernverbindungslinie ausführt, ist zu erwarten, daß die Projektion σ des Bahnimpulses auf die Kernverbindungslinie sich bei einem Übergange nur um 0 oder ± 1 ändern kann. Ist die Kopplung an die Kernverbindungslinie nur schwach, dann wird dadurch die gleichförmige Präzession gestört werden, und auch Übergänge ± 2 werden möglich werden. Wir wissen (vgl. „Eigenschaften" § 10), daß beim 4δ-Komplex die gleichförmige Präzession schon für kleine Werte von j beträchtlich gestört ist. Deshalb brauchen wir uns nicht zu verwundern, daß auch die $4\delta\Delta \rightarrow 2\pi\Sigma$ ($2s' - 4d$)-Banden vorhanden sind. Sie sind jedoch schwach, und viele Linien sind durch andere, stärkere verdeckt. Deshalb sind in der Tabelle die mit Hilfe der $2p - 4d$-Bande berechneten Linien angegeben und daneben die beobachteten. Die Übereinstimmung ist zu gut, als daß sie auf Zufall beruhen könnte. Bemerkenswert ist auch, daß die ersten Linien abnormal schwach zu sein scheinen, was damit zusammenhängt, daß für kleine Werte von j die Störung der gleichförmigen Präzession um die Kernverbindungslinie noch verhältnismäßig gering ist.

b) Der $2s' - 5\delta$-Komplex bei λ 528 mμ. Dieselben allgemeinen Bemerkungen gelten für diese Banden wie für die $2s' - 4\delta$-Banden. Sie

sind schwächer und fallen zudem in eine Gegend, wo die photographische Platte nicht sehr empfindlich ist. Deshalb sind diese Banden weniger vollständig beobachtet.

Der R-Zweig der $2s' - 5z$-Bande ist noch verhältnismäßig stark, dagegen der P-Zweig so schwach, daß er nicht mehr beobachtet werden konnte. Der Q-Zweig der $2s' - 5x$-Bande ist noch verhältnismäßig leicht auf den Platten zu erkennen. Die übrigen Banden sind im Zusammenhang mit den am Ende dieser Abhandlung beschriebenen $2p - 5\delta$-Banden zu identifizieren. Einzelne Linien sind noch reichlich unsicher, aber im großen und ganzen wird die Anordnung richtig sein. Die ersten Linien fast aller $2s' - 5\delta$-Banden sind weggelassen, da ihre Lage vorläufig noch zu unsicher ist. Man vergleiche im übrigen die bei den $2p - 5\delta$-Banden gemachten Bemerkungen.

c) Der $2s' - 6\delta$-Komplex bei 490 mμ. Diese Banden sind noch schwächer als die $2s' - 5\delta$-Banden. Der R-Zweig der $2s' - 6z$-Bande ist der einzige Zweig, der mit Sicherheit erkannt werden kann. Da der $2p - 6\delta$-Komplex bis jetzt nur teilweise bekannt ist, lassen sich die übrigen Banden nicht alle berechnen.

§ 4. Die Terme der neuen Banden.

a) Die Endterme. Die Tatsache, daß die j-Werte des gemeinschaftlichen Endterms der Banden gerade sind und mit Null beginnen, zeigt, daß der neue Term ein $\pi\Sigma$-Term sein muß. In „Eigenschaften" § 10 wurde gezeigt, daß, wenn die dort gemachten Voraussetzungen richtig sind, aus der Feinstruktur der $\pi\Pi$-Terme folgt, daß die $\pi\Sigma$-Terme über den entsprechenden $\pi\Pi$-Termen liegen sollten. Aus der Aufspaltung des $2\pi\Pi$-Terms wurde für den Abstand zwischen $2\pi\Pi$ und $2\pi\Sigma$ ungefähr 8890 cm^{-1} gefunden. Dieser Wert ist, da bei den tiefen Termen der Einfluß des Standes des Elektronenimpulses auf die Kernbindung beträchtlich ist, nur der Größenordnung nach als richtig zu betrachten, und ist deshalb in befriedigender Übereinstimmung mit dem Werte 6118,4 cm^{-1} für den empirischen Abstand* zwischen dem $2\pi\Pi$-Term und dem neuen $2\pi\Sigma$-Term, so daß die Bezeichnung $2\pi\Sigma$ für den neuen Term gerechtfertigt erscheint.

Jedoch ist auch die Möglichkeit, daß der neue Term die Hauptquantenzahl Drei erhalten muß, nicht von vornherein abzuweisen. Im Wasserstoffmolekülspektrum, das in vieler Hinsicht dem Spektrum des

* Dies ist der Abstand zwischen $2s'(2)$ und $2p(2)$. Die Abstände für andere Werte von j sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

Heliummoleküls ähnlich ist, liegt der $2\,\pi\,\Sigma$-Term 8892 cm^{-1} unter dem $2\,\pi\,\Pi$-Term*. Daraus könnte man schließen, daß auch im Heliumbandenspektrum die $\pi\,\Sigma$-Terme tiefer als die entsprechenden $\pi\,\Pi$-Terme liegen sollten, und dann müßte der Endterm unserer Banden als $3\,\pi\,\Sigma$-Term bezeichnet werden. Gegen diese Auffassung, die nur möglich ist, wenn man annimmt, daß die π-Terme sich vollständig anders verhalten wie die in „Eigenschaften" untersuchten Termkomplexe, bestehen verschiedene Bedenken.

Im Wasserstoffspektrum, worin die $\pi\,\Sigma$-Terme tiefer als die $\pi\,\Pi$-Terme liegen, liegen zugleich auch die $\pi\,\Pi_a$-Terme tiefer als die entsprechenden $\pi\,\Pi_b$-Terme. Die Wasserstoffterme verhalten sich in dieser Hinsicht also ganz wie ein normaler π-Komplex. Im Heliumspektrum ist die gegenseitige Lage der $\pi\,\Pi_a$- und $\pi\,\Pi_b$-Terme gerade umgekehrt, und deshalb muß man erwarten, daß auch die gegenseitige Lage der $\pi\,\Sigma$- und $\pi\,\Pi$-Terme umgekehrt ist. In dieser Hinsicht sollten die Eigenschaften der Helium- und Wasserstoffmolekülterme voneinander abweichen.

Zu diesem Argument theoretischer Art gegen die Bezeichnung des neuen Terms als $3\,\pi\,\Sigma$-Term tritt ein anderes, mehr praktischer Art. Wenn der neue Term $3\,\pi\,\Sigma$ sein soll, dann müßten auch die Banden, die Übergängen zu dem $2\,\pi\,\Sigma$-Term entsprechen, vorhanden sein. Sie sollten in der Hauptsache im Ultravioletten liegen und sollten stärker sein als die hier mitgeteilten Banden. Nun sind in dieser Spektralgegend Banden solcher Art, deren Intensität einigermaßen mit der Intensität der übrigen Banden vergleichbar ist, nicht aufzufinden. Zwar haben wir im Ultravioletten eine bisher noch nicht beobachtete Serie von Banden gefunden, über die wir in der folgenden Mitteilung zu berichten hoffen, aber die Struktur dieser Banden ist vollständig anders wie die Banden dieser Arbeit.

Es ist uns deshalb in hohem Maße wahrscheinlich, daß die Hauptquantenzahl unseres $\pi\,\Sigma$-Terms wirklich Zwei ist.

Wie die anderen tiefen Terme des Heliummoleküls lassen sich die Rotationsniveaus des $2\,\pi\,\Sigma$-Terms gut durch die Formel

$$B\,j\,(j+1) - \beta\,(j+\tfrac{1}{2})^4$$

darstellen. Hierin ist $B = 6{,}852$ und $\beta = 5{,}42 \cdot 10^{-4}$. Der Wert von B ist der kleinste bei einem Heliumterm beobachtete Wert. Der Wert von B für den $2\,\pi\,\Pi$-Zustand ist 7,336. Die Bindung des Moleküls wird also beträchtlich gelockert, und dadurch das Trägheitsmoment vergrößert, wenn der Elektronenimpuls senkrecht zur Kernverbindungslinie

* Vgl. A. Schaafsma und G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **55**, 164, 1929.

steht. Der wirkliche Wert von B, d. h. die Konstante, die durch die Beziehung $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ mit dem Trägheitsmoment verknüpft ist, ist nach (2) und § 10 von „Eigenschaften" noch etwas kleiner.

Tabelle 1. Banden mit $2s'$ als Endzustand.

Bande λ 630 mμ. $2s' - 4s$; $4\sigma\,^3\Sigma \rightarrow 2\pi\,^3\Sigma$.

m	P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	6293,47	2	15 885,10
2	6309,77	2 d	15 844,08	81,46	3	915,47
4	19,50	3	819,68	68,61	3	948,09
6	28,15	3	798,05	55,04	3	982,71
8	35,82	4	778,94	40,69	4	16 019,46
10	42,26	3	762,90	25,55	4	058,39
12	47,52	2	749,83	09,84	3	099,03
14	51,52	2	739,91	6193,55	2	141,36
16	54,35	1	732,91	78,48	(4)	180,74 [1] [2]
18	57,78	0	724,42 [1]	—	—	—

Bande λ 535 mμ. $2s' - 5s$; $5\sigma\,^3\Sigma \rightarrow 2\pi\,^3\Sigma$.

m	P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	5346,77	0	18 697,69
2	5358,55	1	18 656,60	38,20	2	727,70
4	65,62	2	632,01	29,08	(3)	759,75 [3]
6	72,04	3	609,78	19,47	3	793,65
8	77,77	2	589,92	08,55	0	832,30 [1]
10	81,90	2	575,64 [1]	5298,44	1	868,24
12	86,52	1	559,72	87,36	1	907,78
14	89,75	1	548,60	75,79	0	949,15
16	92,03	1	540,76	63,77	00	992,52
18	93,39	0	536,07	—	—	—

Bande λ 495 mμ. $2s' - 6s$; $6\sigma\,^3\Sigma \rightarrow 2\pi\,^3\Sigma$.

m	P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	4953,25	0	20 183,15
2	4963,36	1	20 142,05	45,95	2	212,93
4	69,46	2	117,33	38,36	4	244,00 [1]
6	75,21	2	094,05 [1]	29,88	2	278,81
8	79,88	3	075,24	21,14	2	314,83
10	84,18	2	057,92	12,21	2	351,78
12	87,84	1	043,18	02,84	1	390,65
14	90,74	0	031,53	4893,05	1	431,45
16	92,94	0	022,73	83,02	1	473,43

[1]) Gestört. — [2]) Von $2P - 3Y$, R (6) verdeckt. — [3]) Fällt mit der Sauerstoffatomlinie $2p_3 - 5d$ zusammen.

Bandenkomplex bei λ 610 mμ. $4\,{}^3\delta \rightarrow 2\,\pi\,{}^3\Sigma$.

$2\,s' - 4\,z$; $4\,\delta\,\Sigma \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	*P*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	6127,05	2	76 316,57
2	6142,50	1	16 275,51	31,50	5	304,72
4	67,77	0	208,85	38,33	4	286,58
6	95,03	2	137,51	45,57	4	267,38
8	6223,58	(5)	063,49 [1]	52,46	4	249,16
10	92,68	00	15 992,68	58,91	4	232,16
12	—	—	—	64,65	3	217,05
14	—	—	—	69,46	4	204,40
16	—	—	—	71,41	0	199,29 [2]

$2\,s' - 4\,x, y$; $4\,\delta\,\Pi \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	—	—	—	6085,84	1	16 427,06 [3]
2	6101,14	1	16 385,86 [3]	6096,66	3	16 397,89	64,19	00	485,69
4	6099,59	3	390,01	6100,62	3	387,24	43,41	1	542,37
6	98,71	3	392,39	05,66	4	373,72	25,23	0	592,28
8	6100,14	3	388,53	10,98	3	359,47	—	—	—
10	03,16	2	380,42	16,22	3	345,45	5993,78	1	679,36
12	06,74	1	370,56	20,92	3	332,91	—	—	—
14	10,33	1	361,20 [3]	24,94	2	322,18	—	—	—
16	12,85	(2 *d*)	354,39	28,11	1	313,75	—	—	—

$2\,s' - 4\,d$; $4\,\delta\,\Delta \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	*P*-Zweig			*Q*-Zweig			*R*-Zweig		
	ν	I	ν ber.	ν	I	ν ber.	ν	I	ν ber.
2	—	—	—	—	—	16 589,12	16638,98 [6]	(2)	16 639,02
4	16543,33 [4]	(2)	16543,31	16 606,13	0 *d*	605,97	— [7]	—	693,40
6	543,33 [4]	(2)	543,61	629,55	1	629,80	759,77	0	759,96
8	556,17	1	556,08	657,80	1 *d r*	657,68	834,56 [8]	(2)	834,84
10	578,03 [5]	(4)	578,32	689,47	1	698,44	—	—	915,08
12	606,58	1	606,55	723,96	2	723,92	—	—	998,10
14	638,98 [6]	2	638,93	760,72	1	760,86	—	—	—
16	674,65	2	674,21	—	—	—	—	—	—

[1]) Von $2\,P - 3\,X$, $R\,(5)$ überlagert. — [2]) Gestört. — [3]) Unsicher. — [4]) $P\,(4)$ und $P\,(6)$ fallen zusammen. — [5]) Fällt zusammen mit $2\,p^1 - 3\,x^1$, $P\,(13)$. — [6]) $P\,(14)$ und $R\,(2)$ fallen zusammen. — [7]) Kann, wenn anwesend, nicht von $2\,p - 3\,x$, $P\,(13)$ getrennt werden. — [8]) Fällt mit $2\,p^1 - 3\,y^1$, $P\,(2)$ zusammen.

Bandenkomplex bei λ 528 mμ. $5\,{}^3\delta \rightarrow 2\,\pi\,{}^3\Sigma$.

$2\,s' - 5\,z$; $5\,\delta\,\Sigma \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	R-Zweig			m	R-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
2	5292,98	2	18 887,70	10	5316,42	2	18 804,41
4	99,41	2	864,78	12	20,82	1	788,88
6	5305,50	2	843,15	14	24,51	0	775,88
8	11,90	3	820,93 [1]				

$2\,s' - 5\,x, y$; $5\,\delta\,\Pi \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	Q-Zweig			P-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	5272,07	1	18 962,63	5251,48	1 d	19 036,95
4	5282,21	1	18 926,22	78,00	1	941,31	41,40	00	073,57
6	87,95	2	905,69	82,91	1	923,71	31,72	(1 +)	108,86 [2]
8	93,31	2	886,52	88,17	0	904,90	—	—	—
10	98,16	1	869,24	—	—	—	—	—	—
12	5302,35	0	854,32	97,21	00	872,64	—	—	—
14	05,73	00	842,31	—	—	—	—	—	—
16	08,38	00	832,92	—	—	—	—	—	—

$2\,s' - 5\,d$; $5\,\delta\,\Delta \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	ν	I	$\nu_{ber.}$	ν	I	$\nu_{ber.}$	ν	I	$\nu_{ber.}$
2	—	—	—	—	—	19 041,46	—	—	19 107,40
4	19 011,28	0	19 011,40	19 068,00	0	068,07	—	—	187,30
6	036,95	(1d)	037,14 [3]	098,78	1	098,88	—	—	272,41
8	068,71	1	068,75	132,31	1	132,42	—	—	—
10	102,91	1	102,89	167,81	0	167,61	—	—	—
12	138,93	(4)	139,61 [4]	—	—	215,28	—	—	—
14	177,54	0	177,28	—	—	—	—	—	—

Bandenkomplex bei λ 493 mμ. $6\,{}^3\delta \rightarrow 2\,\pi\,{}^3\Sigma$.

$2\,s' - 6\,z$; $6\,\delta_2 \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$. $2\,s' - 6\,x$; $6\,\delta_1 \rightarrow 2\,\pi\,\Sigma$.

m	R-Zweig			Q-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
2	4930,54	2	20 276,13	—	—	— [5]
4	36,39	0	252,09 [1]	4926,85	1	20 291,30
6	42,24	2	228,13	32,43	1	268,36
8	47,24	2	207,68	37,42	0	247,85
10	51,68	3	189,53	41,75	0	230,12
12	55,51	2	173,95	45,52	00	214,69
14	58,64	0	161,20	—	—	—

[1]) Gestört. — [2]) Fällt zusammen mit $2\,S^2 - 3\,P^2$, $Q\,(13)$. — [3]) Zusammen mit $2\,s' - 5\,y$, $R\,(2)$. — [4]) Nicht von $2\,S - 3\,P$, $P\,(15)$ getrennt. — [5]) Von der Atomlinie λ 4922 verdeckt.

$2s' - 6d_b$; $6\delta_{-1} \rightarrow 2\pi\,\Sigma$.

m	ν	I	$\nu_{ber.}$
2	20 380,80	0	20 380,86
4	413,67	1	413,56
6	446,59	2	446,55
8	—	—	485,77
10	522,06	0 d	521,79
12	—[1]	—	558,81

[1]) Von $H\beta$ verdeckt.

b) Die Anfangsterme. Da die Anfangsterme der Banden zum größten Teil schon früher aus den Kombinationen mit dem $2\pi\,\Pi$-Term bekannt waren, können wir uns darüber hier kurz fassen. Der 4δ-Komplex wurde in II. und „Eigenschaften" ausführlich beschrieben. Über den 5δ-Komplex wird am Ende dieser Arbeit bei der Beschreibung der $2p - 5\delta$-Banden mehr gesagt werden.

Interessant sind die Störungen der s- und z-Terme. Es wurde schon früher gezeigt*, daß die Störung der $4s(17)$- und $4z(17)$-Terme von einer gegenseitigen Beeinflussung der s- und z-Terme herrührt. Genau dieselbe Art der Störung haben wir auch bei den höheren s- und z-Termen. Da für höhere Werte der Hauptquantenzahl die s- und z-Terme näher zusammenrücken, überschneiden sie sich schon für kleinere Werte von j, und demgemäß zeigen die Terme $5s(9)$ und $5z(9)$ bzw. $6s(5)$ und $6z(5)$ die Störung. Die Störungen werden an anderer Stelle genauer diskutiert werden. Die Störungen in den Banden $2s' - 5s$ und $2s' - 6s$ sind schon von Fujioka und Imanishi erkannt worden. Da besonders die P-Zweige dieser Banden in einer Gegend liegen, die praktisch frei von anderen Linien ist, lassen sich dort die Störungen mit großer Sicherheit erkennen. Die Gegend, in welcher die $2p - 5s$- und $2p - 6s$-Banden liegen, ist dagegen sehr linienreich, und darum würde es sehr schwierig sein, aus diesen Banden allein die Störungen zu erkennen.

Wir geben noch die Konstanten der σ-Terme:

Term	$2s$	$3s$	$4s$	$5s$	$6s$
B	7,589	7,227	7,149	7,117	7,109
$\beta \cdot 10^4$	5,51	5,25	5,24	4,94	5,09

* G. H. Dieke, Nature **123**, 446, 1929. Der dort vermutete Zusammenhang zwischen den Störungen von $4p_a(9)$ und des Anfangsterms der Bande 535 ist nach der hier gegebenen Deutung dieser Bande nicht zutreffend.

Tabelle 2. Kombinationsbeziehungen.

m	$R(m)-P(m)=s(m+1)-s(m-1)$					
	$2s'-4s$	$2p-4s$	$2s'-5s$	$2p-5s$	$2s'-6s$	$2p-6s$
2	71,43	71,52	71,10	71,05	70,88	(71,38)
4	128,21	128,32	127,74	(128,02)	126,67	127,01
6	184,67	184,74	183,87	183,88	184,76	184,93
8	240,49	240,48	242,38	242,37	239,59	239,19
10	295,41	295,45	292,60	292,39	293,86	294,26
12	349,20	349,20	348,06	348,26	347,47	347,48
14	401,44	401,45	400,55	(400,92)	399,92	(400,00)
16	447,67	447,70	451,76	451,66	450,70	—

m	$R(m-1)-P(m+1)=2s''(m+1)-2s'(m-1)$			m	$R(m-1)-P(m+1)=2s''(m+1)-2s'(m-1)$		
	$4s$[1])	$5s$	$6s$		$4s$	$5s$	$6s$
1	41,02	41,09	41,10	11	308,56	308,52	308,60
3	95,79	95,69	95,60	13	359,12	359,18	359,12
5	150,04	(149,97)	149,95	15	408,45	408,39	408,72
7	203,77	203,73	203,57	17	(456,32)	456,45	456,57
9	256,56	256,66	256,91				

$2s'(m)-2p_b(m)$.

m	$4s$[1]) P	$4s$ R	$5s$ P	$5s$ R	$6s$ P	$6s$ R
2	6118,60	6118,64	6118,61	6118,56	(6118,23)	6118,73
4	12,32	12,12	(11,92)	112,20	12,26	12,40
6	02,04	02,05	02,11	02,14	02,05	02,22
8	6088,36	6088,33	6088,28	6088,20	6088,24	6087,84
10	70,63	70,55	70,76	70,55	70,59	70,99
12	49,18	48,18	49,04	49,24	49,16	49,17
14	23,71	23,70	23,71	(04,08)	23,77	(23,85)
16	5994,34	5994,18	5994,27	5994,17	5994,42	—
18	60,23	—	60,92	—	—	—

m	$4s$[1]) R	$4x$ Q	$4y$ P	$5z$ R	$5x$ Q	$5y$ P	$6z$ R	$6x$ Q
2	6118,42	6118,40	—	(6118,70)	—	6118,76	6118,60	—
4	12,04	12,08	6112,08	12,16	6112,15	12,29	12,30	6112,35
6	02,16	02,06	01,98	02,06	02,14	01,98	02,14	02,19
8	6088,11	6088,10	6088,08	(6087,66)	6088,26	6088,20	6088,34	6088,35
10	70,55	70,64	070,47	70,57	70,67	—	70,75	70,65
12	49,05	49,08	049,27	049,33	49,23	49,24	49,31	49,24
14	23,74	23,67	—	23,93	23,72	—	—	—
16	5994,34	5994,19	5994,19	—	—	—	—	—

[1]) In dieser Zeile steht der Anfangszustand der Banden.

Ein Vergleich mit den entsprechenden B-Werten der π-Terme zeigt, daß das Heliummolekül in den σ-Zuständen ein etwas kleineres Trägheitsmoment hat, daß aber für die höheren σ- und π-Terme das Trägheitsmoment einer gemeinsamen Grenze (nicht weit von $B = 7{,}10\,\mathrm{cm}^{-1}$) zuzustreben scheint (vgl. „Eigenschaften", § 9). Das ist in Übereinstimmung mit der Ansicht, daß dasselbe Elektron für die bekannten Heliumterme verantwortlich ist.

§ 5. Intensität, Vergleich mit den Wasserstoffbanden.

Die in dieser Arbeit gegebenen Banden, die $2s'$ als Endzustand haben, sind alle bedeutend schwächer als die entsprechenden Banden mit $2p$ als Endzustand. Teilweise rührt dies davon her, daß sie in Gebieten des Spektrums liegen, wo die photographische Platte weniger empfindlich ist. Doch ist der Unterschied zu groß, als daß er allein dadurch erklärt werden könnte. Quantitative Intensitätsmessungen, die im Groninger Institut begonnen sind, werden darüber genauer Auskunft geben.

Die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Banden ist, wie aus der Tabelle I abgelesen werden kann, wie folgt.

$2s' - s$: P- und R-Zweig von ungefähr gleicher Intensität.

$2s' - z$: R-Zweig stark, P-Zweig schwach, bei $2s' - 5z$ und $2s' - 6z$ selbst so schwach, daß er nicht beobachtet werden konnte.

$2s' - x$: Starker Q-Zweig.

$2s' - y$: Starker P-Zweig, schwacher R-Zweig.

$2s' - d$: Im ganzen viel schwächer als die bis jetzt genannten Banden. R-Zweig entschieden schwächer als Q- und P-Zweig, bei $2s' - 5d$ selbst nicht zu beobachten.

Die relative Intensität der Zweige in den Banden, besonders die geringe Intensität oder das Ausfallen des P-Zweiges von $2s' - 2z$ und des R-Zweiges von $2s' - d$, läßt sich nach den in „Eigenschaften" § 14 gegebenen Gesichtspunkten befriedigend erklären. Dagegen ist das Verhalten der $2s' - y$-Banden nicht so ohne weiteres zu verstehen. Die y-Terme ($\varrho = 0$) zeichnen sich dadurch aus, daß beim Übergang von fester zu loser Kopplung des Elektronenbahnimpulses an die Kernverbindungslinie zwar die Terme sich anomal verhalten, daß aber sowohl bei sehr fester Kopplung (Fall I) als auch bei sehr loser Kopplung (Fall II) die Rotationsenergie bis auf eine Konstante durch $Bj(j+1)$ gegeben ist. Die verschiedene Intensität der Zweige in den Banden mit y als Anfangszustand hängt wahrscheinlich mehr von feineren Zügen des

Modells ab, die bei den in „Eigenschaften" gegebenen Betrachtungen nicht zur Geltung kommen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei $2p - y$-Banden der R-Zweig bedeutend stärker ist als der P-Zweig, während es bei den $2s' - y$-Banden gerade umgekehrt ist.

Die vorliegenden Banden verdienen darum noch besonderes Interesse, weil sie in jeder Beziehung den im Singulettsystem des Wasserstoffmoleküls gefundenen Banden analog zu sein scheinen. An anderer Stelle wurde kurz mitgeteilt, daß die von Richardson und Davidson* im Viellinienspektrum des Wasserstoffs gefundenen Regelmäßigkeiten sich zum größten Teile zwanglos erklären lassen, wenn man sie auffaßt als Kombinationen von σ- und δ-Zuständen mit dem $2\pi\Sigma$-Term**. Damals waren die Banden mit $2\pi\Sigma$ als Endzustand im Heliumspektrum noch nicht bekannt, und die Analogie war deshalb nur unvollständig. Die große Ähnlichkeit zwischen der Struktur des Wasserstoff- und des Heliumbandenspektrums wird durch unsere neuen Banden sehr anschaulich gemacht.

Außer den vielen Eigenschaften, die die beiden Spektra gemeinschaftlich haben, gibt es einige Punkte, worin sie sich verschieden verhalten. Es wurde schon früher bemerkt, daß die π-Terme des Heliummoleküls einen verkehrten π-Komplex bilden, wenn unsere Deutung der Terme richtig ist (Kopplungskonstante negativ, dadurch $\pi\Pi_a$ höher als $\pi\Pi_b$ und $\pi\Sigma$ höher als $\pi\Pi$), während die π-Terme des Wasserstoffmoleküls gerade die entgegengesetzten Eigenschaften haben.

Hiermit scheint die relative Intensität der Banden mit $2\pi\Sigma$ und $2\pi\Pi$ als Endzustand zusammenzuhängen. Wir sahen, daß im Heliumbandenspektrum die Banden mit $2\pi\Pi$ als Endzustand stärker sind. Im Wasserstoffspektrum sind diese Banden noch nicht bekannt, während die Banden mit $2\pi\Sigma$ als Endzustand sehr intensiv sind. Wir haben im Wasserstoffspektrum nach den entsprechenden Kombinationen mit dem 2π-Term (C-Niveau) gesucht und sie wahrscheinlich auch gefunden, aber so schwach und dadurch unvollständig, daß sie nicht überzeugend sind. Wir können also mit ziemlich großer Sicherheit behaupten, daß, anders wie bei den He_2-Banden, im Wasserstoffspektrum die Kombinationen mit dem $2\pi\Pi$-Term viel schwächer sind.

Ein weiterer Unterschied besteht zwischen dem Verhältnis zwischen Singulett- und Triplettsystem. Im Helium ist, wie man es erwarten sollte,

---

* O. W. Richardson und P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 54, 466; (A) **124**, 50, 69, 1929.

** G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **55**, 447, 1929.

das Triplettsystem stärker. Im Wasserstoffspektrum sind die intensivsten Linien jetzt fast alle eingeordnet und gehören zum Singulettsystem. Will man nicht annehmen, daß die entsprechenden Triplettbanden alle ins Ultrarote fallen — die Erfahrung bei anderen Spektren spricht gegen eine solche Annahme —, dann ist also für diese Banden nicht viel übriggeblieben, und man kann jetzt wohl schon mit Sicherheit sagen, daß die Triplettbanden viel schwächer oder vielleicht ganz abwesend sein müssen. Es liegt dann auch nahe, die von Richardson bisher als Triplettbande bezeichnete $\pi\,\Pi \rightarrow \sigma\,\Sigma$-Kombination (Erweiterung der Fulcherbanden) dem Singulettsystem zuzuordnen. Definitive Gründe für oder gegen diese Annahme sind bis jetzt noch nicht bekannt. Die weitere Analyse des Spektrums kann darüber allein Auskunft geben.

Um weitere Unterschiede zwischen den beiden Spektren zu besprechen, würde es nötig sein, auf Einzelheiten im Wasserstoffspektrum einzugehen, was hier zu weit führen würde.

§ 6. Banden mit $2p$ als Endzustand.

Im folgenden soll noch eine Reihe von Banden mitgeteilt werden (Tabelle 3), die mit den oben gegebenen Banden dadurch zusammenhängen, daß sie denselben Endzustand haben. Sie sind zum Teil neu, zum Teil schon von früheren Beobachtern mehr oder weniger vollständig veröffentlicht.

a) Die $2p - \tau s$-Banden. Die Banden $2p - 3s$ bei 640 mμ und $2p - 4s$ bei 454 mμ sind schon früher von Curtis* beschrieben worden. Unsere Platten lassen alle Zweige weiter verfolgen, und wahrscheinlich sind unsere Messungen etwas genauer. Die gestörten Linien $R(16)$ und $P(18)$** in $2p - 4s$ scheinen jetzt durch die Anwesenheit der entsprechenden Linien in $2s' - 4s$ verhältnismäßig gut gesichert. Die Bande $2p - 5s$ stimmt bis auf geringfügige Änderungen und Ergänzungen mit der von Weizel*** gegebenen Bande überein. Die Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Linien können jetzt sicher als Störungen von $P(10)$, $Q(9)$ und $R(8)$ erkannt werden. Die Bande $2p - 6s$ bei λ 380 mμ ist neu.

b) Der $2p - 5\delta$-Komplex bei λ 400 mμ. Die Gegend um 4000 Å.-E. ist vielleicht die schwierigste des ganzen Heliumbandenspektrums. Es befindet sich dort eine große Anzahl starker Linien, die sich unschwer

* W. E. Curtis, Proc. Roy. Soc. (A) **101**, 38, 1922.
** G. H. Dieke, Nature **123**, 446, 1929.
*** W. Weizel, ZS. f. Phys. **52**, 175, 1928.

in der dritten Ordnung des 15 Fuß-Gitters photographieren lassen. Aber selbst bei dieser großen Dispersion sind noch viele Linien nicht voneinander getrennt. Bei kurzen Belichtungszeiten tritt die Bande $2S - 4P$, die schon von Curtis untersucht wurde, deutlich hervor. Unter den bei längeren Belichtungszeiten kräftig hervorkommenden Linien lassen sich keine sofort in die Augen springenden Regelmäßigkeiten erkennen. Jedoch lassen sich die meisten der stärkeren Linien in Bandenzweige ordnen. Die Tatsache, daß sie Unregelmäßigkeiten zeigen, und daß wegen des Ausfallens vieler Zweige die Kombinationsbeziehungen nicht so ausgiebig zur Hilfe gezogen werden können wie z. B. bei dem $2p - 4\delta$-Komplex, hatte uns bisher von der Publikation dieser Banden zurückgehalten. Da wir jedoch jetzt den Abstand zwischen den $2p$-Termen und den $2s'$-Termen kennen, können wir immer, wenn wir die Kombinationen eines Terms mit dem $2p$-Term haben, die entsprechenden Kombinationen mit dem $2s'$-Term berechnen, und umgekehrt. Dadurch erhält man weitere Kontrollmöglichkeiten und deshalb größere Sicherheit für die Richtigkeit der Anordnung in komplizierten Gegenden.

Auf diese Weise haben wir die Regelmäßigkeiten des $2p - 5\delta$-Komplexes überprüfen und stellenweise berichtigen können und geben diese Banden in Tabelle 3. Auch jetzt halten wir es noch für möglich, daß einzelne Linien verkehrt eingeordnet sind, glauben jedoch, daß die Anordnung im ganzen richtig ist. Im folgenden werden die Gründe dafür angegeben werden.

In Tabelle 4 sind die aus diesen Banden berechneten $2p_a(m+1) - 2p_b(m)$- und $2p_b(m+1) - 2p_a(m)$-Differenzen aufgeführt und mit dem Mittel der aus den bisher bekannten Banden gefundenen Werte verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Wo große Abweichungen vorkommen, sind sie fast immer auf schwierig meßbare Linien, wie unaufgelöste Dubletts usw., zurückzuführen. Wir haben inzwischen mit Aufnahmen noch größerer Dispersion begonnen, wodurch wir die Auflösung und Genauigkeit der Messungen zu steigern und dadurch die Übereinstimmung zu verbessern hoffen.

Man findet die entsprechenden Linien mit $2s'$ als Endzustand in der berechneten Lage bei allen Linien, wo wir dies erwarten müssen.

Der Intensitätsverlauf innerhalb einer Bande ist normal, und die starken Linien in dieser Gegend sind mit wenigen Ausnahmen alle eingeordnet.

Die Struktur der Banden ist genau, wie wir sie erwarten müssen. Wir können diesen Komplex am besten mit dem 5δ-Komplex des Singulett-

Tabelle 3. Banden mit $2p$ als Endzustand.

Bande bei λ 640 mμ. $2p - 3s$; $3\sigma\Sigma \rightarrow 2\pi\Pi$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	6398,72	7	15 623,82	—	—	—
2	6410,71	8	15 594,58	—	—	—	6381,19	7	15 666,74
3	—	—	—	99,25	8	622,53	—	—	—
4	23,04	9	564,65[1]	—	—	—	69,98	8	694,31
5	—	—	—	99,89	8	620,96[2]	—	—	—
6	35,66	9	534,13	—	—	—	59,19	8	720,94[3]
7	—	—	—	6401,19	9	617,78	—	—	—
8	48,44	8	503,34	—	—	—	48,84	(9)	746,55[4]
9	—	—	—	02,75	9	613,97	—	—	—
10	61,40	8	472,26	—	—	—	39,02	(8)	770,94[5]
11	—	—	—	04,57	9	609,55	—	—	—
12	74,49	8	440,95	—	—	—	29,75	7	794,06
13	—	—	—	06,82	8	604,05	—	—	—
14	87,69	7	409,54	—	—	—	21,01	6	815,88
15	—	—	—	09,44	8	597,66	—	—	—
16	6501,02	6	377,96	—	—	—	12,89	5	836,23
17	—	—	—	12,42	6	590,45	—	—	—
18	14,38	5	346,42	—	—	—	05,43	2	854,97
19	—	—	—	15,84	5	582,13	—	—	—
20	27,79	4	314,89	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	19,63	3	572,90	—	—	—
22	41,23	2	283,43	—	—	—	—	—	—

Bande λ 454 mμ. $2p - 4s$; $4\sigma\Sigma \rightarrow 2\pi\Pi$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4545,873	3	21 991,85	—	—	—
2	4551,907	4	21 962,68	—	—	—	4537,151	6	22 034,11
3	—	—	—	46,258	5	989,97	—	—	—
4	58,275	5	932,00	—	—	—	31,781	5	060,21
5	—	—	—	46,946	7	986,64	—	—	—
6	64,916	6	900,09	—	—	—	26,744	5	084,76
7	—	—	—	47,936	6	981,85	—	—	—
8	71,762	6	867,30	—	—	—	22,028	5	107,79
9	—	—	—	49,253	6	975,49	—	—	—
10	78,822	6	833,53	—	—	—	17,707	4	128,94
11	—	—	—	50,870	6	967,68	—	—	—
12	86,085	5	799,01	—	—	—	13,774	3	148,21
13	—	—	—	52,823	5	958,26	—	—	—
14	93,541	4	763,62	—	—	—	10,345	2 d	165,06
15	—	—	—	55,170	4	946,95	—	—	—
16	4601,231	3	727,25	—	—	—	08,385	4	174,69[6]
17	—	—	—	58,850	4 d	929,23[6][7]	—	—	—
18	10,269	4	684,65[6]	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	61,090	0	918,64[8]	—	—	—

[1]) Fällt zusammen mit $2p^1 - 3s^1$, Q (11). — [2]) Mit $2p^1 - 3s^1$, R (2). — [3]) Mit $2p^1 - 3s^1$, R (10). — [4]) Mit $2P - 3Z$, R (10). — [5]) Mit $2P - 3X$, P (11). — [6]) Gestört. — [7]) Fällt mit $2p^1 - 4s^1$, Q (3) zusammen. — [8]) Unsicher.

Bande bei λ 403 mμ. $2p - 5s$. $50\Sigma \rightarrow 2\pi\Pi$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	4030,386	2 d	24 804,53	—	—	—
2	4035,156	2	24 775,21	—	—	—	4023,618	4	24 846,26
3	—	—	—	30,759	2	802,24	—	—	—
4	40,258	(7)	743,93[1]	—	—	—	19,461	3	871,95
5	—	—	—	31,378	3	798,43	—	—	—
6	45,497	5	711,89	—	—	—	15,615	2	895,77
7	—	—	—	32,325	4	792,61	—	—	—
8	51,019	4	678,20	—	—	—	11,620	6 D	920,57[3]
9	—	—	—	33,054	4 dr	788,13[3]	—	—	—
10	56,247	2	646,40[3]	—	—	—	08,688	3 D	938,79
11	—	—	—	34,778	3	777,53	—	—	—
12	62,450	4	608,76	—	—	—	05,761	2	957,02
13	—	—	—	36,497	3	766,98	—	—	—
14	68,476	2	572,31	—	—	—	03,160	(8)	973,23[4]
15	—	—	—	38,480	2	754,82	—	—	—
16	74,659	2	535,03	—	—	—	01,003	3	986,69[2]
17	—	—	—	40,755	1 d	740,89[2]	—	—	—
18	80,986	1 d	496,99[2]	—	—	—	3999,400	00	996,70[2]

[1]) Fällt mit $2S - 4P$, $P(11)$ zusammen. — [2]) Unsicher. — [3]) Gestört. — [4]) Von $2S - 4P$, $Q(3)$ überlagert.

Bande λ 380 mμ. $2p - 6s$. $6\sigma\Sigma \rightarrow 2\pi\Pi$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	3802,674	1	26 289,85	—	—	—
2	3806,956	(6)	26 260,28[1]	—	—	—	3796,643	0	26 331,66
3	—	—	—	03,006	3	287,55	—	—	—
4	11,425	2	229,49	—	—	—	93,057	1 d	356,50[2]
5	—	—	—	03,718	2	282,63[2]	—	—	—
6	16,283	2	196,10[2]	—	—	—	89,530	2	381,03
7	—	—	—	04,395	4 dD	277,95	—	—	—
8	21,041	3	163,48	—	—	—	86,424	1	402,67
9	—	—	—	05,504	3 dr	270,30	—	—	—
10	26,156	2	128,51	—	—	—	83,543	2 dr	422,77
11	—	—	—	06,845	1	261,05	—	—	—
12	31,460	2	092,34	—	—	—	81,104	1	439,82
13	—	—	—	08,450	1	249,98	—	—	—
14	36,907	2	055,30	—	—	—	78,891	(3)	455,30[3]
15	—	—	—	10,344	1	236,93	—	—	—
16	42,533	00 d	017,15	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	12,562	1	221,67	—	—	—
19	—	—	—	15,098	0	204,23[4]	—	—	—

[1]) Von $2p - 6z$, $Q(10)$ überlagert. — [2]) Gestört. — [3]) Von $2p - 6d_b$, $P(3)$ überlagert. — [4]) Unsicher.

Bandenkomplex bei λ 400 mμ. $2p - 5\delta$.

$2p - 5z$.

m	Q-Zweig			m	R-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
1	4001,369	2	24 984,41 [4])	2	3997,850	(6)	25 006,40 [1])
3	04,940	3	962,13	4	4002,566	8	24 976,94
5	14,361	(5 D)	903,55 [5])	6	07,657	8	945,21
7	24,251	3	842,35 [6])	8	13,549	(9)	908,59 [2]) [3])
9	34,896	3	776,81 [3])	10	18,972	6	874,98
11	45,247	(3)	713,41 [7])	12	24,923	4	838,21
13	55,258	3	652,41 [4])	14	31,154	4	799,81
15	—	—	—	16	37,606	4	760,18
				18	44,192	4	719,86
				20	52,428	2	669,62 [4])

[1]) Fällt zusammen mit $2S - 4P$, $R(1)$. — [2]) Fällt mit $2S - 4P$, $Q(11)$ zusammen. — [3]) Gestört. — [4]) Unsicher. — [5]) Bildet mit $2p - 5x$, $Q(12)$ ein unaufgelöstes Dublett. — [6]) Fällt mit $2p - 5x$, $R(9)$ zusammen. — [7]) Fällt mit $2p - 5x$, $P(13)$ zusammen.

$2p - 5x$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	3983,519	6	25 096,36
4	—	—	—	3992,745	2	25 038,37	—	—	—
5	4004,520	3	24 964,75	—	—	—	83,868	8	094,16
6	—	—	—	97,622	4	007,83	—	—	—
7	14,127	3 d	905,00	—	—	—	84,656	6	089,20
8	—	—	—	4002,912	5	24 974,78	—	—	—
9	24,251	3	842,35 [6])	—	—	—	85,834	7	081,78
10	—	—	—	08,508	5	939,91	—	—	—
11	34,601	3	778,57	—	—	—	87,341	6	072,31
12	—	—	—	14,361	(5 dD)	903,55 [2])	—	—	—
13	45,247	3	713,41	—	—	—	89,160	(10)	060,87 [3])
14	—	—	—	20,419	3	866,03	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	91,374	4	046,95
16	—	—	—	—	—	— [1])	—	—	—
17	66,995	0	581,26	—	—	—	93,736	3	031,53 [5])
18	—	—	—	—	—	— [1])	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	96,635	3	014,00 [5])
20	—	—	—	39,726	0	747,19 [5])	—	—	—

[1]) Von der He-Atomlinie λ 4026 verdeckt. — [2]) Nicht von $2p - 5z$, $Q(5)$ getrennt. — [3]) Nicht von $2S - 4P$, $R(9)$ getrennt. — [4]) Nicht vollständig von $2p - 5s$, $Q(9)$ getrennt. — [5]) Unsicher. — [6]) Fällt mit $2p - 5z$, $Q(7)$ zusammen.

$2p - 5y$.

m	Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν
1	3981,267	2	25 110,56 [3]	—	—	—
2	—	—	—	3974,117	5	25 155,73
3	81,042	(8)	111,92 [1]	—	—	—
4	—	—	—	69,370	5	185,81
5	81,042	(8)	111,92 [1]	—	—	—
6	—	—	—	65,458	5	210,66
7	81,744	6	107,55	—	—	—
8	—	—	—	62,018	5	232,55
9	82,912	6	100,18	—	—	—
10	—	—	—	58,981	4	251,91
11	84,447	5	090,50	—	—	—
12	—	—	—	56,318	2	268,90
13	86,303	5	078,84	—	—	—
14	—	—	—	54,066	3 *d*	283,29
15	88,478	4	065,16	—	—	—
16	—	—	—	52,168	2	295,30
17	90,943	(5)	049,68 [2]	—	—	—
18	—	—	—	50,687	1	304,92 [3]

[1]) $Q(3)$ und $Q(5)$ fallen zusammen. — [2]) Fällt zusammen mit $2p - 5d_b$, $P(15)$. — [3]) Unsicher.

$2p - 5d_a$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
2	—	—	—	—	—	—	3963,107	(6)	25 225,62 [2]
3	—	—	—	3970,051	5	25 181,49	—	—	—
4	3979,219	6	25 123,40	—	—	—	51,564	2	299,30
5	—	—	—	63,107	(6)	225,62 [2]	—	—	—
6	76,723	7	139,25	—	—	—	39,850	1	374,52
7	—	—	—	55,935	2	271,35	—	—	—
8	73,918	5	156,99	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	49,042	2 *d*	315,46	—	—	—
10	71,289	(7)	173,65 [1]	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	42,558	2	357,09	—	—	—
12	68,907	(9)	188,75 [3]	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	36,613	2	395,39	—	—	—
14	66,980	(10 *b*)	200,99 [4]	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	31,257	3	430,11 [5]	—	—	—
16	65,458	5	210,66 [7]	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	26,157	00	463,02 [6]	—	—	—
18	64,140	5	219,04 [6]	—	—	—	—	—	—

[1]) Fällt zusammen mit $2s^1 - 4p^0$, $P(15)$. — [2]) $Q(5)$ und $R(2)$ fallen zusammen. — [3]) Fällt zusammen mit $2p - 5d_b$, $R(1)$. — [4]) Nicht von $2p - 5d_b$, $Q(6)$ getrennt. — [5]) Unsicher. Fällt mit $2s^2 - 4p^1$, $Q(9)$ zusammen. — [6]) Unsicher. — [7]) Unsicher. Fällt mit $2p - 5y$, $R(6)$ zusammen.

$2p - 5d_b$.

m	P-Zweig			Q-Zweig			R-Zweig		
	λ	I	ν	λ	I	ν	λ	I	ν
1	—	—	—	—	—	—	3968,907	(9)	25 188,75 [5]
2	—	—	—	3973,461	5 d r	25 159,88	—	—	—
3	3980,475	3	23 115,55	—	—	—	61,105	(8 D)	238,37 [4]
4	—	—	—	70,275	6	180,07	—	—	—
5	81,936	5	106,34	—	—	—	53,294	2	288,23
6	—	—	—	66,980	(10 b)	200,99 [3]	—	—	—
7	83,284	5	098,69	—	—	—	45,972	3	335,15
8	—	—	—	63,885	7	220,66	—	—	—
9	84,814	5	088,20	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	61,105	(8 D)	238,37 [4]	—	—	—
11	86,562	5	077,20	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	58,587	4	254,42	—	—	—
13	88,597	5	064,31	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	56,465	3	267,96	—	—	—
15	90,943	(5)	049,68 [1]	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	54,705	3	279,21	—	—	—
17	93,536	4	033,42	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	53,413	3	287,47 [2]	—	—	—
19	96,517	5	014,74 [2]	—	—	—	—	—	—

[1]) Fällt zusammen mit $2p - 5y$, $Q(17)$. — [2]) Unsicher. — [3]) Nicht von $2p - 5d_a$, $P(14)$ getrennt. — [4]) $Q(10)$ und $R(3)$ sind nicht getrennt. — [5]) Fällt zusammen mit $2p - 5d_a$, $P(12)$.

Bande bei λ 378 mμ. $2p - 6d_b$; $6\delta_{-1} \rightarrow 2\pi\,\Pi$.

m	P-Zweig			m	Q-Zweig		
	λ	I	ν		λ	I	ν
3	3778,891	3	20 455,30	2	3772,589	4	26 499,50
5	79,356	7	452,05	4	68,836	4	525,88
7	80,304	6	445,42	6	65,604	6	548,65
9	80,862	4	441,51	8	62,024	1	573,91
11	82,301	5	431,45	10	59,387	4	592,55
13	84,225	3	418,02	12	57,202	2	608,02
15	86,283	(4)	403,65 [1]	14	55,279	1	621,64
17	88,625	3 D	387,33	16	53,649	1 d	633,20

[1]) Fällt mit $2p - 6x$, $Q(4)$ zusammen.

systems vergleichen, der in II. angegeben und in „Eigenschaften“ § 13 ausführlich diskutiert wurde. Dort war angenommen, daß der R-Zweig von $2P - 5X$ und der Q-Zweig von $2P - 5D_b$ zusammenfallen. Etwas Derartiges müssen wir erwarten, wenn die Kopplungskonstante a in der Nähe von 4 liegt. Im $5^3\delta$-Komplex ist a etwas größer, wodurch der $5\delta_{-1} = 5d_b(j_k)$-Term etwas über dem $5\delta_1 = 5x(j_k)$-Term zu liegen kommt. Der Abstand nimmt mit zunehmendem j_k ab, wie es die Theorie

Tabelle 4. Kombinationsbeziehungen.

$2p_a(m+1) - 2p_b(m)$.

m	II.	$4s$ [1])	$5s$	$6s$	$5z$	$5x$	$5y$	$5d_a$	$5d_b$	$6d_b$
2	44,12	44,14	44,02	44,11	(44,27)	—	(43,81)	(44,17)	44,33	44,20
4	73,61	73,57	73,52	73,87	(73,39)	73,62	(73,89)	(73,68)	73,73	73,83
6	103,10	102,31	103,16	103,08	102,95	102,83	103,11	103,17	—	103,23
8	132,31	132,30	132,44	132,37	(131,78)	132,43	132.37	—	132,46	132,40
10	161,30	161,26	161,26	161,72	(161,57)	161,34	161,41	—	(161,17)	161,10
12	189,98	189,95	190,04	189,84	—	190,14	190.06	—	190,11	190,00
14	218,22	218,11	218,41	(218,47)	—	—	218,13	—	(218,28)	(217,99)
16	245,77	(245,69)	245,80	—	—	—	—	—	245,79	(245,87)
18	272,77	—	—	—	—	—	—	—	272,73	—

$2p_b(m+1) - 2p_a(m)$.

m	II.	$4s$ [1])	$5s$	$6s$	$5x$	$5d_a$	$5d_b$
1	29,17	29,17	29,32	(29,51)	—	—	(28,87)
3	58,00	57,97	(58,30)	58,06	57,99	58,09	58,30
5	86,47	86,55	86,54	86,53	86,33	86,37	87,24
7	114,45	114,55	114,41	114,47	114,42	114,36	114,49
9	141,90	141,96	141,73	141,79	141,87	141,81	—
11	168,67	168,67	168,77	168,71	168,76	168,34	—
13	194,58	194,41	194,67	194,78	194,84	194,40	—
15	219,75	219,70	219,79	219,78	—	219,45	—
17	244,17	(244,58)	243,90	—	—	243,98	—
19	266,90	—	—	—	—	—	—

[1]) In dieser Zeile steht der Anfangszustand der betreffenden Bande.

verlangt. Der weite R-Zweig von $2p - 5d_b$ und der P-Zweig von $2p - 4x$, die im $2P - 5^1\delta$-Komplex vollständig fehlten, sind hier schwach zu erkennen. Die Bande $2p - 5d_a$, wovon im $2P - 5^1\delta$-Komplex nur der R-ähnliche P-Zweig vorhanden war, hat hier außerdem noch den weiten S-ähnlichen Q-Zweig schwach vertreten und ferner die ersten Linien des noch weiteren R-Zweiges. Auch hierbei sind die Intensitätsverhältnisse und die Struktur der Bande mit der in „Eigenschaften“ skizzierten Theorie der Bandenkomplexe in Übereinstimmung. Dasselbe gilt für die $2p - 5z$-Bande, die schon von Weizel angegeben war.

Schließlich bleibt noch eine aus Q- und R-Zweig bestehende Bande übrig, die als $2p - 5y$ identifiziert werden muß. Die entsprechende Bande $2P - 5Y$ (in II. als $2P - 5^1\delta_v$ bezeichnet) des Singulettsystems hat einen sehr schwachen P-Zweig. Auch bei $2p - 4y$ ist der P-Zweig schwach und bricht schon früh ab. Bei der neuen Bande $2p - 5y$ ist der P-Zweig so schwach, daß er nicht beobachtet werden kann. Wie

schon früher bemerkt, ist dagegen der P-Zweig der $2s' - y$-Banden stärker als der R-Zweig.

c) Die Bande $2p - 6d_b$ bei λ 378 mμ. Bis jetzt wurde vom $2p - 6\delta$-Komplex die Bande $2p - 6z$ von Weizel und die Bande $2p - 6x$ in II. angegeben. Es ist uns bisher noch nicht gelungen, diesen Komplex vollständig zu analysieren. Er ist bedeutend schwächer als der $2p - 5\delta$-Komplex. Auch scheinen Störungen vorhanden zu sein, die bei derartigen Banden eine Zuordnung der Linien äußerst unsicher machen. Die Bande $2p - 6d_b$, die am Ende der Tabelle 3 aufgeführt ist, geben wir deshalb nur unter Vorbehalt wieder. Jedoch der Umstand, daß der P- und der Q-Zweig gut durch Kombinationsbeziehungen miteinander verknüpft sind (siehe Tabelle 4), macht die Richtigkeit der Zuordnung ziemlich wahrscheinlich. Auch die entsprechenden $2s'$-Linien scheinen anwesend zu sein. Die Linien $Q(8)$ und $P(9)$ erscheinen, sowohl was ihre Lage, als was Intensität anbetrifft, anomal, und überhaupt zeigt der Verlauf der Linien in dieser Bande Unregelmäßigkeiten. Da die $6d_b(j_k) = \delta_{-1}$-Terme tiefer als die $6x(j_k) = \delta_1$-Terme liegen, muß die Kopplungskonstante a kleiner als Vier sein. Jedoch ist eine genauere Berechnung wegen der vielen Unregelmäßigkeiten noch nicht möglich.

(Aus dem Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M. Direktor: Prof. Dr. F. Dessauer.)

Über das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zu der der unmodifizierten bei der Streuung von Röntgenstrahlen.

Von **E. Albrecht** in Frankfurt a. M.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juli 1929.)

Die Häufigkeit der Comptonprozesse, die von der Wellenlänge der Strahlung und der Atomnummer des Streukörpers abhängig ist, wird experimentell bestimmt bei Verwendung monochromatischer Strahlung (210 X-E.) und den Streukörpern Li, C, SiO_2, Al, S und Cu. Benutzt wurde die Absorptionsanalyse.

1. Einleitung. Die beim Comptoneffekt* auftretende Wellenlängenänderung $\delta\lambda$ ist durch die gleichzeitig von Compton** und Debye*** aufgestellte Formel gegeben:

$$\delta\lambda = \lambda_\varphi - \lambda_0 = \frac{h}{mc}(1 - \cos\Phi). \tag{1}$$

Hier ist λ_φ die Wellenlänge des gestreuten und λ_0 die des primären Strahls, h das Plancksche Wirkungsquant, m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit und Φ der Winkel zwischen dem durchgehenden primären und dem gestreuten Strahl. Gleichung (1) ist im Einklang mit dem experimentellen Befund vieler Autoren****. Mit der Wellenlängenänderung tritt gleichzeitig die Energieänderung

$$E = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos\Phi)}{1 + \alpha(1 - \cos\Phi)} \tag{2}$$

$\left(\nu = \frac{c}{\lambda},\ \alpha = \frac{h\nu}{mc^2}\right)$ des gestreuten Strahls ein; sie findet sich wieder als die sogenannte Rückstoßenergie der Elektronen, an denen die Streuung stattfindet.

Für die quantitative Bestimmung der Streuung ist der räumliche Streukoeffizient σ_s einzuführen, der den pro Längeneinheit der durch-

* A. H. Compton, Bull. Nat. Res. Counc. 1922, S. 16.

** Derselbe, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

*** P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

**** Ausführliche Literaturangaben bei: A. H. Compton, X-Rays and Electrons, London 1927; W. Bothe, Handb. d. Phys., Bd. XXIII, 3. Kap., Berlin 1926; H. Kallmann und H. Mark, Ergebn. d. exakten Naturw., Bd. V, Berlin 1926; G. Wenzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.

strahlten Materie in den Raumwinkel 4π gestreuten Bruchteil der Intensität J der auftreffenden parallelen Strahlung angibt. Es gilt also:

$$\sigma_s = -\frac{dJ}{dx} : J.$$

Analog ist der Streukoeffizient σ_r zu definieren, der den Bruchteil der Intensität angibt, den das primäre Strahlenbündel durch Rückstoßprozesse verliert.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß neben der veränderten Wellenlänge auch noch die unveränderte auftritt, ist σ_s zu zerlegen in σ_1 und σ_2 (der Index 1 steht im weiteren durchweg für die ungeänderte Strahlung, der Index 2 für die geänderte). Für den räumlichen Streukoeffizienten σ gilt dann:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_r = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_r.$$

Der azimutale Streukoeffizient s, der im Gegensatz zum räumlichen nur den in der Richtung Φ in die Einheit des Raumwinkels gelangenden Bruchteil der Strahlung berücksichtigt, ist ebenso wie σ_s zu zerlegen in s_1 und s_2, so daß die Beziehung

$$\sigma_1 = 2\pi \int_0^\pi s_1 \sin \Phi \, d\Phi,$$

$$\sigma_2 = 2\pi \int_0^\pi s_2 \sin \Phi \, d\Phi$$

besteht. Die Koeffizienten s_1 und s_2 sind abhängig von Φ; ebenso das Verhältnis s_2/s_1. Wie bereits oben erwähnt, gibt das Experiment neben der geänderten Wellenlänge auch die ungeänderte; und zwar wird das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zu der der unmodifizierten ($= s_2/s_1$) kleiner mit zunehmender Ordnungszahl des Streukörpers bei konstanter Primärstrahlung. Da nun die Bindungsenergie der Elektronen im Atom mit der Ordnungszahl wächst, liegt es nahe, das Auftreten der ungeänderten Komponente mit der Annahme zu erklären, daß sich die dafür verantwortlich zu machenden Streuprozesse an zu fest gebundenen Elektronen abspielen. Derartige Stöße gehen ohne Energieverlust vor sich, und die Wellenlänge bleibt erhalten. Für die Größe s_2/s_1 wird dann die Bindungsenergie des Elektrons einerseits, die vom Quant auf das Elektron übertragene Energie [Gleichung (2)] andererseits maßgebend sein. Theoretische Ansätze dieser Art liegen vor in den Arbeiten von Jauncey* und Wentzel**. Beide erhalten dabei Resultate, die

* G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **25**, 314, 723, 1925; **27**, 687, 1926.

** G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1 und 779, 1927.

qualitativ durch das Experiment bestätigt werden. Damit wird dem Quant die Eigenschaft zugeschrieben, bei einem Zusammenstoß mit einem Atom einmal seine ganze Energie zu übertragen, indem es Fluoreszenzstrahlung und Photoelektronen erzeugt, ein anderes Mal einen Teilbetrag seiner Energie abzugeben und dabei seine Richtung zu ändern (Comptonprozeß), ein drittes Mal aber ohne Energieverlust das Atom in beliebiger Richtung wieder zu verlassen. Daraus geht hervor, daß die Wahrscheinlichkeit für atomare Anregung mit zunehmender Energie des Quants oberhalb eines kritischen Wertes gegen Null geht, während gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit, am Elektron unmittelbar Streuungsprozesse zu bilden, wächst.

Experimentelle Werte von s_2/s_1 liegen hauptsächlich vor für weiche Strahlen. Ross* hat dieses Verhältnis bestimmt für Mo K_α an verschiedenen Streukörpern bei $\Phi = 90^0$ durch Ausphotometrieren von Spektrogrammen der Streustrahlung. Woo** hat mittels Kristalls und Ionisationskammer die Intensitäten der beiden auftretenden Linien von Mo K_α und Ag K_α durchgemessen, die erhaltenen Kurven planimetriert und daraus s_2/s_1 ermittelt. Ähnlich sind auch Kallmann und Mark*** vorgegangen mit Zn K_α an Li.

Eine andere, mit geringeren Hilfsmitteln durchführbare, wenn auch mit Schwierigkeiten verbundene Methode ist die Absorptionsanalyse. Der Absorptionskoeffizient μ ist eine bekannte Funktion der Wellenlänge, und durch dessen Bestimmung der primären und der gestreuten Strahlung kann auf eine Wellenlängenänderung geschlossen werden, falls sich μ dabei ändert. Bei Anwesenheit der unmodifizierten Komponente wird ein mittleres μ („μ effektiv") gemessen. Da nun die Wellenlängenänderung nach Gleichung (1) bekannt ist, kann das Verhältnis s_2/s_1 bestimmt werden. Diesen Weg beschritten Jauncey und Boyd**** und De Foe† mit gefilterten Strahlen. Auf die Resultate dieser Messungen wird am Schluß noch zurückzukommen sein. Die vorliegende Arbeit soll ebenfalls durch Absorptionsmessungen bei Verwendung von härterer und monochromatischer Strahlung (W K_α, $\lambda = 0{,}210$ Å.-E.) s_2/s_1 experimentell bestimmen bei Verwendung von verschiedenen Elementen als Streukörper.

2. Methodik. Bekanntlich läßt sich der Schwächungskoeffizient μ aus Intensitätsmessungen bestimmen nach der Formel $J' = Je^{-\mu x}$ (e ist

---

* P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 569, 1925.
** Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 119, 1926; **28**, 426, 1926.
*** H. Kallmann und H. Mark, ZS. f. Phys. **36**, 120, 1926.
**** G. E. L. Jauncey und R. A. Boyd, Phys. Rev. **28**, 620, 1926.
† O. K. De Foe, ebenda **27**, 675, 1926.

die Basis des natürlichen Logarithmus, x die Schichtdicke in Zentimetern). In einem gestreuten Strahlenbündel ist nun neben der modifizierten Wellenlänge im allgemeinen noch die primäre, ungeänderte Wellenlänge vorhanden, so daß der ersteren ein Schwächungskoeffizient μ_2 zukommt, der letzteren μ_1. Es gilt demnach:

$$J_1' = J_1 e^{-\mu_1 x},$$
$$J_2' = J_2 e^{-\mu_2 x}.$$

J_1 ist die Intensität der unmodifizierten Komponente, J_2 die der modifizierten; sie werden durch die Filterdicke x auf die Werte J_1' und J_2' abgeschwächt. Die Intensität der beiden Komponenten tritt als ihre Summe $J_1 + J_2 = J_3$ auf, und dieser kommt ein effektiver Abschwächungskoeffizient μ_3 zu, so daß gilt:

$$J_1 e^{-\mu_1 x} + J_2 e^{-\mu_2 x} = (J_1 + J_2) e^{-\mu_3 x}.$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{s_2}{s_1} = \frac{e^{-\mu_1 x} - e^{-\mu_3 x}}{e^{-\mu_3 x} - e^{-\mu_2 x}}. \tag{3}$$

Die Abhängigkeit des Abschwächungskoeffizienten μ von der Wellenlänge λ ist durch die Gleichung

$$\frac{\mu}{\varrho} = \text{const}\,\lambda^3 + \frac{\sigma}{\varrho}$$

gegeben, wo ϱ die Dichte bedeutet und λ in Å.-E. ausgedrückt ist. Für die Konstante und für σ/ϱ finden sich in der Literatur verschiedene Werte. So geben Duane und Mazumder* für das Gebiet $\lambda = 0{,}095 - 0{,}165$ Å.-E. für die Absorption in Cu der Konstante den Wert 193 und σ/ϱ den Wert 0,13. Richtmyer** gibt für das Gebiet 0,1 — 0,6 Å.-E. der Konstante den Wert 147 und σ/ϱ den Wert 0,5, ebenfalls für Cu. Die Berücksichtigung der experimentellen μ-Bestimmungen von Allen*** und die eigener Messung ergab verhältnismäßig große Abweichungen von der Richtmyerschen Formel. Außerdem zeigen Versuche von Barkla und Dunlop****, daß die Streuung des Cu merklich von der Wellenlänge abhängt. Für die Berechnung der μ_3-Werte war es daher zweckmäßig, eine neue Formel aufzustellen, und zwar

$$\frac{\mu}{\varrho} = 148\,\lambda^3 + 1{,}8\,\lambda. \tag{4}$$

---

* W. Duane und K. C. Mazumder, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 45, 1922.
** K. F. Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921.
*** S. I. N. Allen, ebenda **24**, 1, 1924; **27**, 266, 1926.
**** C. G. Barkla und I. G. Dunlop, Phil. Mag. **31**, 229, 1916.

In dieser Formel ist σ/ϱ als linear abhängig von λ angenommen. Die Berechtigung für die Benutzung dieser Formel ergibt erstens die Tatsache, daß der daraus berechnete Abschwächungskoeffizient μ gemäß der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge 0,210 Å.-E. genau mit dem experimentell gefundenen Wert übereinstimmt. Die Formel von Richtmyer weicht an dieser Stelle um mehr als 6 % ab. Andererseits sind die experimentellen Werte von Allen mit der Formel in vollkommener Übereinstimmung. Seine Resultate sind als Kreise in Fig. 1 eingezeichnet. Die ausgezogene Kurve ist Gleichung (4), die gestrichelte die Formel von Richtmyer.

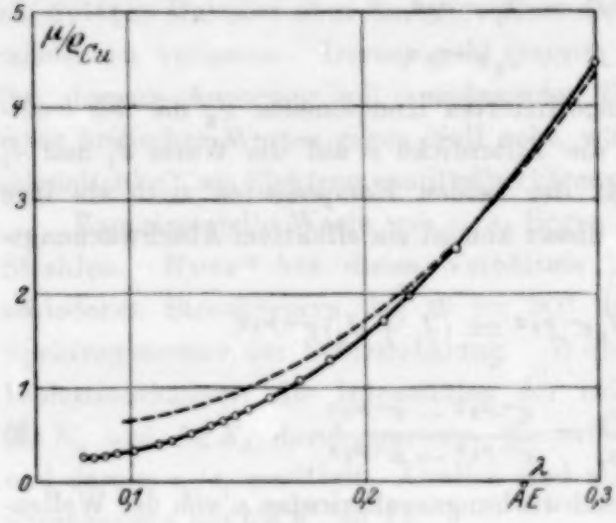


Fig. 1.

Die zu erwartende maximale Änderung des Abschwächungs-Koeffizienten, $\delta\mu$, zeigt für die Winkel 30 bis 105° die Tabelle 1, berechnet aus den Gleichungen (1) und (4).

Tabelle 1.

$\Phi =$	30°	45°	60°	75°	90°	105°
μ_2	16,20	16,96	17,99	19,23	20,62	22.18
μ_1	15,60	15,60	15,60	15,60	15,60	15,60
δ_μ	0,60	1,36	2,39	3,63	5,02	6,58

Der Abschwächungskoeffizient μ kann bestimmt werden mittels photographischer Methode, wie es Dessauer und Herz* gezeigt haben. Sie hat den Vorteil, daß eine einzige Aufnahme eine Übersicht über alle Streuwinkel ergibt. Im vorliegenden Falle ist jedoch wegen der geringen Streuintensität der benutzten monochromatischen Strahlung die Messung mit einer Ionisationskammer vorgenommen, indem durch Messung von Aufladezeiten die Intensitäten bestimmt wurden, die die Berechnung von μ gestatteten.

3. Apparatur. Die schematische Darstellung der benutzten Anordnung ist in Fig. 2 gegeben. Vermittelst B_1 und B_2 wurde aus den in

* F. Dessauer und R. Herz, ZS. f. Phys. **27**, 1, 1924.

der Coolidgeröhre R entstehenden Röntgenstrahlen ein Strahlenbündel ausgeblendet, das den Streukörper S traf. Die von diesem ausgehenden Streustrahlen fielen durch die Blenden B_3 und B_4 in die um S drehbare Ionisationskammer. Betrieben wurde die Röntgenröhre mit einer Gleichspannung, die vermittelst eines Hochspannungstransformators erzeugt wurde, der zwei Kondensatoren über zwei Glühventile nach Art der Delon-Greinacher-Schaltung auflud. Die Scheitelspannung des Transformators betrug 55 kV, die Kapazität der Kondensatoren je 0,017 mF.

Bei der Verwendung dieser Schaltung zeigten Vorversuche, daß sich die Intensität der Röntgenstrahlen sprunghaft änderte. Als Grund für

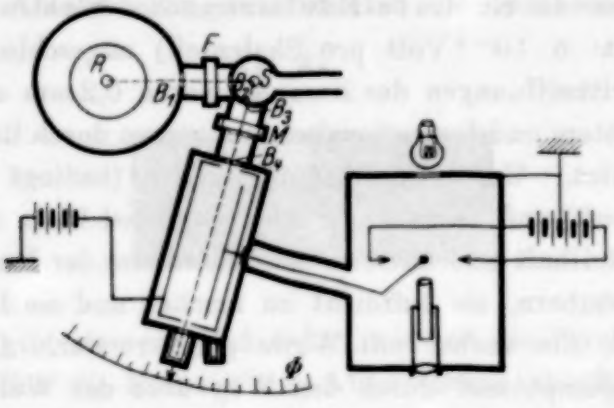


Fig. 2.

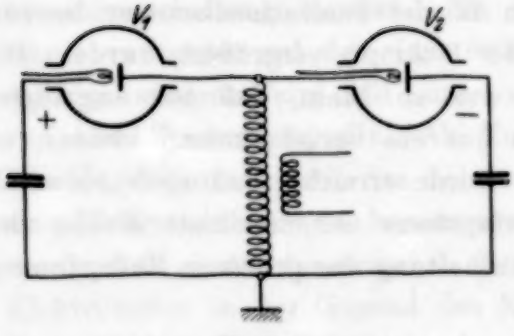


Fig. 3.

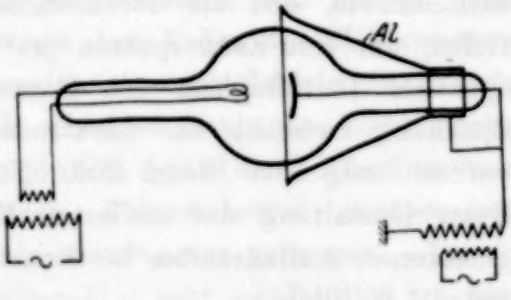


Fig. 4.

die Intensitätsschwankung ergab sich, daß der Spannungsabfall an demjenigen Ventil der Delon-Greinacher-Schaltung, dessen Kathode den positiven Pol der Gleitspannung bildete (V_1 in Fig. 3), sehr groß war und sich dauernd änderte. Es stellte sich dabei heraus, daß ein Ventil, das bei V_1 einen variablen außerordentlich hohen Spannungsabfall hatte, bei V_2 eingeschaltet, einen konstanten und normalen Spannungsabfall zeigte. Die Ventile waren immer genügend geheizt, und zwar betrug die Emission durchschnittlich 200 mA bei Sättigungsspannung. Der große Spannungsabfall ist durch Wandladung des Ventils bedingt, und das verschiedene

Verhalten der Ventile an den Stellen V_1 und V_2 erklärt sich aus der Unsymmetrie der Schaltung*. Um die störende Wandladung des Ventils an der Stelle V_1 zu kompensieren, wurde das Ventil in einen Al-Trichter in der in Fig. 4 gezeigten Weise gestellt, der mit dem Transformator leitend verbunden war, also stets das Potential des Transformators besaß. Diese Methode brachte den Spannungsabfall am Ventil auf normale und konstante Werte.

In der Ionisationskammer bestand die eine Elektrode aus einem Messingrohr, das mit einer Anodenbatterie leitend verbunden war; die andere Elektrode war ein gut isolierter, exzentrisch angebrachter dünner Messingstab, der an ein Lutz-Edelmannsches Elektrometer (benutzte Empfindlichkeit: $5 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil) angeschlossen war. Die Ein- und Austrittsöffnungen der Kammer waren 0,2 mm starke Celluloidfenster. Meßsystem und Ionisationskammer waren durch Blei vor Röntgenstrahlen geschützt. Um die Selbstaufladezeiten (bedingt durch die Leitfähigkeit der Luft) und damit den Fehler möglichst klein zu halten, zeigte es sich als vorteilhaft und ausreichend, das Innere der Ionisationskammer peinlichst zu säubern, sie luftdicht zu machen und sie längere Zeit mit Luft zu spülen, die vorher mit Watte gefiltert war. Dann wurde die Kammer ausgepumpt und durch den Weg über das Wattefilter C_2H_5Cl eingelassen. Diese Gasfüllung hatte den Vorteil, daß dadurch der Ionisationsstrom, den die Streustrahlen in der Ionisationskammer hervorriefen, um eine Zehnerpotenz (auf 10^{-14} Amp.) vergrößert wurde. Die spontane Leitfähigkeit des Gases war so klein, daß bei angelegter Spannung zwischen den Elektroden nur ein verschwindend kleiner, zu vernachlässigender Strom floß. So wurde erreicht, daß nach einwandfreier Gestaltung des isolierten Meßsystems der maximale Fehler der gemessenen Aufladezeiten bei Konstanthaltung der primären Meßspannung unter 1 % blieb.

Als gut definierte Strahlung der verwendeten W-Röhre wurde das W K_α-Dublett benutzt. Es wurde daher das von der Anode kommende Strahlengemisch mit YbO_2 gefiltert, dessen selektive Absorption benutzt wurde, um das Gebiet kleiner als 0,202 Å.-E. stark abzuschwächen und vor allem die auch sehr intensive K_β-Linie zum Verschwinden zu bringen, während die K_α-Linie des W (mit 0,210 Å.-E.) (als mittlere Wellenlänge der K_{α_1}- und K_{α_2}-Komponente) nur wenig geschwächt wird. Um das benachbarte Gebiet des Spektrums in Richtung der größer werdenden

* Inzwischen wurde mir bekannt, daß Wellauer die gleichen Erscheinungen beobachtet hat (Arch. f. El. **16**, 13, 1926).

Wellenlänge in seiner Wirkung zu reduzieren, wurde ein Zusatzfilter von 0,5 mm Sn gewählt und ebenfalls bei F in Fig. 2 aufgestellt. Der Erfolg dieser Filterung wurde in doppelter Weise geprüft. Zunächst wurde durch eine spektroskopische Aufnahme der ungefilterten und der gefilterten Strahlung gezeigt, daß außer dem K_α-Dublett keine andere Wellenlänge in merklicher Intensität vertreten war. Das Photogramm zeigt Fig. 5.

Außerdem wurde die so behandelte Strahlung nach der Absorptionsmethode analysiert. Wenn die Strahlung praktisch monochromatisch ist, so ist die Größe des gemessenen Abschwächungskoeffizienten μ innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Dicke des Meßabsorbers. Die Änderung des Abschwächungskoeffizienten bei zunehmender Stärke des

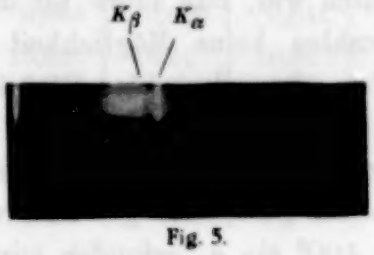


Fig. 5.

Meßabsorbers gibt also ein Maß dafür, wieweit die Strahlung monochromasiert ist. Für die Messung des Abschwächungskoeffizienten der primären Strahlung wurde die Methode des konstanten Ausschlages in Kompensationsschaltung benutzt. Ein Krügerwiderstand von $2{,}2 \cdot 10^{10}$ Ohm wurde verbunden auf der einen Seite mit dem Faden des Elektrometers, auf der anderen Seite mit einer vermittelst eines Schiebewiderstandes variablen Spannungsquelle. Als Nullinstrument diente das Elektrometer. Die Gegenspannung, die den bei dem jeweils durch den Ionisationsstrom am Krügerwiderstand hervorgerufenen Potentialabfall kompensierte wurde mit einem dynamischen Präzisionsvoltmeter gemessen. Da das Elektrometer in der Gegend des Nullpunktes sehr empfindlich ist, trug diese Methode zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wesentlich bei. Der Gang der Messung war, die Ionisationsströme zu bestimmen, welche die Strahlungsintensitäten vor und nach Durchgang eines 0,022 cm und eines 0,044 cm dicken Cu-Meßabsorbers bei M in Fig. 2 in der Ionisationskammer hervorriefen. Es ergab sich für μ, gemessen mit 0,022 cm Cu, der Wert 15,60 und mit 0,044 cm Cu gemessen 15,59. Die Übereinstimmung beider Zahlen beweist die Güte der Filterung.

Die verwendeten Streukörper Li, Graphit, Al, SiO_2 und S bestanden aus Zylindern, deren Durchmesser 9 bis 10 mm betrugen. Der Cu-Streukörper war ein Stück Blech von 0,05 mm Dicke, da Cu die verwendete

Strahlung schon stark absorbiert und nicht nur die Streuintensität herabsetzt, sondern bei zu großer Dicke auch das Verhältnis s_2/s_1 ändert durch stärkere Absorption der langwelligeren Komponente. Die Fluoreszenzstrahlung wurde durch Al absorbiert, dessen Eigenstrahlung das Celluloidfenster der Ionisationskammer vernichtete.

Vorversuche ergaben eine viel größere μ-Änderung, als sie nach Gleichung (1) und (4) maximal zu erwarten war, und es ergab sich, daß der scheinbar reichlich geschützte Streukörper doch noch von weicheren Komponenten getroffen wurde, die er seinerseits in die Ionisationskammer gelangen ließ. Um jeglichen fälschenden Streuzusatz auszuschließen, wurde der Streukörper in einen Al-Behälter gestellt, der von Cu und Pb umgeben und so beschaffen war, daß außer für die ausgeblendeten und gefilterten primären Strahlen keine Möglichkeit vorhanden war, daß Strahlen aus der Umgebung irgendwie den Streukörper treffen konnten. Da nach spektroskopischen Aufnahmen von Woo bei einem Streuwinkel von 100° die unmodifizierte Wellenlänge schon bei Ag-K_α-Strahlung verschwindet, ist die Annahme gerechtfertigt, daß, wenn bei Verwendung von W-K_α-Strahlung bei 100° ein μ_2 gefunden wird, das der Compton-Debyeschen Theorie entspricht, keine fehlerhafte Streuung das Resultat gefälscht hat.

4. Ergebnisse. In Tabelle 2 sind die für die verschiedenen Streuwinkel und Elemente gemessenen μ_3-Werte und die sich daraus nach Gleichung (3) ergebenden Verhältnisse s_2/s_1 zusammengestellt.

Außerdem ist das für die Betrachtung bequemere Verhältnis der modifizierten Intensität zur totalen, $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$, eingetragen, da sich dieser Ausdruck im Gegensatz zu s_2/s_1 im Endlichen bewegt. Ihre graphische Darstellung finden diese Werte in Fig. 6, in der $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel Φ aufgetragen ist. Die Streuung der Werte bzw. die Abweichung von einer Geraden entspricht dem mittleren Fehler, der bei 30° zwischen 12 bis 15 % und bei 105° zwischen 2 bis 3 % liegt. Dabei ist der mittlere Fehler aus je 12 Aufladezeiten bei 30° bestimmt; bei 105° genügten je 6 Zeitbestimmungen Die Größe des Fehlers ist durch die Schwierigkeit der Messung bedingt.

Aus Tabelle 2 und Fig. 6 ist zu ersehen, daß nur für Li das Verhältnis $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ für alle untersuchten Winkel gleich 1 ist. Das bedeutet, daß alle Streuprozesse in diesem Falle mit Wellenlängenänderung

Tabelle 2.

		30°	45°	60°	75°	90°	105°
Li	μ_3	16,31	17,00	17,97	19,29	20,60	22,19
	s_2/s_1	∞	∞	72	∞	∞	∞
	$s_2/s_1 + s_2$	1	1	0,987	1	1	1
C	μ_3	16,18	16,92	17,93	19,14	20,52	22,08
	s_2/s_1	10,6	29,0	39,8	53,5	55,8	94,0
	$s_2/s_1 + s_2$	0,914	0,967	0,974	0,982	0,984	0,989
SiO_2	μ_3	16,08	16,77	17,62	18,78	20,07	21,72
	s_2/s_1	4,16	6,00	5,64	7,38	8,87	15,7
	$s_2/s_1 + s_2$	0,806	0,856	0,850	0,881	0,898	0,940
Al	μ_3	15,92	16,43	17,12	18,08	19,35	20,94
	s_2/s_1	1,16	1,53	1,8	2,3	3,22	4,83
	$s_2/s_1 + s_2$	0,538	0,605	0,641	0,697	0,763	0,829
S	μ_3	15,82	16,31	16,93	17,86	19,08	20,91
	s_2/s_1	0,6	1,1	1,28	1,72	2,44	4,42
	$s_2/s_1 + s_2$	0,374	0,524	0,561	0,632	0,710	0,816
Cu	μ_3	15,73	16,12	16,62	17,53	18,81	20,38
	s_2/s_1	0,26	0,62	0,75	1,18	1,9	2,88
	$s_2/s_1 + s_2$	0,206	0,382	0,428	0,542	0,655	0,743

vor sich gehen. Schon das nächst höhere untersuchte Element (Graphit) zeigt einen geringen Prozentsatz unmodifizierter Strahlen, der in Fig. 6 als Differenz der einzelnen Ordinaten gegen 1 in Erscheinung tritt. Und

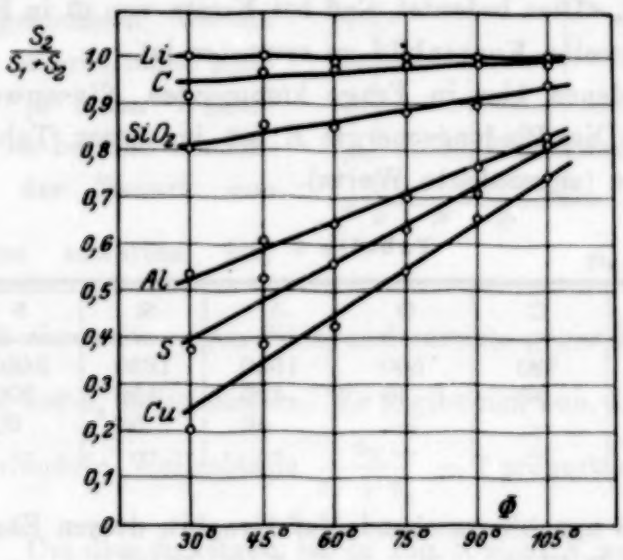


Fig. 6.

dieser unmodifizierte Anteil nimmt zu mit wachsender Atomnummer des Streukörpers, mit anderen Worten, die Comptonprozesse werden seltener. Ferner zeigt die Fig. 6 deutlich, daß mit zunehmendem Streuwinkel das

Verhältnis $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ wächst, woraus hervorgeht, daß mit zunehmendem Φ die Häufigkeit der Comptonprozesse größer wird. Die Kurven geben danach eine Übereinstimmung mit der Annahme, daß die modifizierte Intensität von der Differenz zwischen der Rückstoßenergie E und der Bindungsenergie V des streuenden Elektrons im Atom: $E - V$, abhängig ist. Mit zunehmendem Winkel wird, wie aus Gleichung (2) zu ersehen ist, E größer, die Comptonprozesse würden danach zunehmen, was mit den Kurven der Fig. 6 sehr gut verträglich ist. Mit zunehmender Atomnummer wird nun V größer, und die Comptonprozesse müssen seltener stattfinden. Dies bestätigt ebenfalls Fig. 6.

Tabelle 3.

Φ	30°	45°	60°	75°	90°	105°
E/e in Volt . .	900	1930	3240	4650	6150	7520

In Tabelle 3 sind die hier in Frage kommenden Rückstoßenergiewerte E eingetragen; sie sind $\left(\text{nach der Beziehung } \frac{h\nu_0 - h\nu_\Phi}{e} = \text{Volt}\right)$ in Volt ausgedrückt. Die Tabelle 3 zeigt, ebenso wie Gleichung (2), daß E für die hier in Frage kommenden Winkel nahezu einen zu Φ proportionalen Gang hat. Dies bedeutet, daß bei Ersatz von Φ in Fig. 6 durch E als Abszisse dasselbe Kurvenbild zu erwarten ist.

Die verschiedenen hier in Frage kommenden Niveauwerte von V gibt Tabelle 4. Die Bindungsenergie E ist in dieser Tabelle in V/e = Volt angegeben (angenäherte Werte).

Tabelle 4.

	Li	C	O	Al	Si	S	Cu
K . . .	37	290	500	1550	1830	2460	8860
L . . .	12	35	50	120	150	200	1000
M . . .	—	—	—	40	50	60	300
N . . .	—	—	—	—	—	—	100

Danach ist es nun überraschend, daß Graphit, dessen Elektronen im Verhältnis zu den E-Werten als nahezu freies Elektronengas angesehen werden können, noch unmodifizierte Strahlung zeigt. Im Hinblick auf diese Tatsache kann vielleicht angenommen werden, daß am Kern des Atoms auch Streuprozesse vor sich gehen, die mit zunehmender Energie des Quants seltener, mit zunehmender Atomnummer häufiger werden.

Diese Annahme wird auch gestützt durch Experimente von Compton*, der fand, daß sogar bei Verwendung von Ra-γ-Strahlung ($\lambda = 0{,}024$ Å.-E.), bei Sn als Streukörper, noch erheblich unmodifizierte Strahlung auftritt.

In Fig. 7 ist außerdem die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ von der Ordnungszahl N für die Elemente Li, C, Al, S, Cu und SiO_2 aufgetragen, und zwar der Übersichtlichkeit halber nur für $\Phi = 60$ und 105°. Das verwendete SiO_2 war geschmolzener Quarz, der übrigens nach Untersuchung von De Broglie u. Dauvillier** genau so modifiziert streut wie kristalliner. Ihm ist in Fig. 7 die linear berechnete effektive Atomnummer $\frac{1\,Si + 2\,O}{3} = 10$ zugeordnet, da die Streuung in diesem Bereiche von der Ordnungszahl als linear abhängig angenommen werden kann. Die so erhaltenen Kurven zeigen je einen Wendepunkt, wie es bei der Berücksichtigung der Bauart von $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ zu erwarten ist;

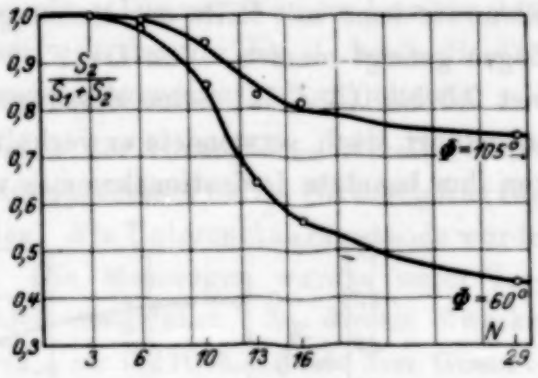


Fig. 7.

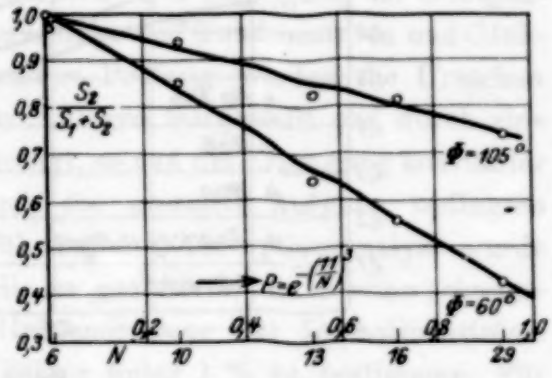


Fig. 8.

$\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ muß einerseits gegen Eins, andererseits gegen Null konvergieren, wenn sich s_1 und s_2 stetig ändern. Es ergibt sich nun, daß für die in dieser Arbeit verwendete Wellenlänge $\frac{s_2}{s_1 + s_2} - 1$ proportional dem Ausdruck $e^{-\left(\frac{11}{N}\right)^3}$ ist. Um dies zu zeigen, ist in Fig. 8 nicht N, sondern die Variable $P = e^{-\left(\frac{11}{N}\right)^3}$ auf der Abszissenachse aufgetragen. Die Geraden in Fig. 8

* A. H. Compton, Phil. Mag. **46**, 897, 1923.

** M. de Broglie und A. Dauvillier, Journ. de phys. et le Rad. **12**, 369, 1925.

zeigen in der Tat diese Proportionalität. Ferner zeigt besonders instruktiv die Fig. 7, daß sich von ungefähr $N = 20$ ab $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ fast nicht mehr ändert; d. h. daß das Verhältnis der für Comptonprozesse lose gebundenen Elektronen zu den fest gebundenen unverändert bleibt.

Die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{s_2}{s_1 + s_2}$ von λ für verschiedene Elemente kann mit Hilfe der Messungen anderer Autoren nur in groben Zügen gezeigt werden. Von De Foe liegen Messungen vor für das Gebiet 0,5 bis 0,3 Å.-E. Seine Messungen sind ähnlich wie die vorliegenden ausgeführt, doch verwendete er verhältnismäßig heterogene Strahlen. Die von ihm benutzte Ionisationskammer war durch ihre Füllung mit Methyl-

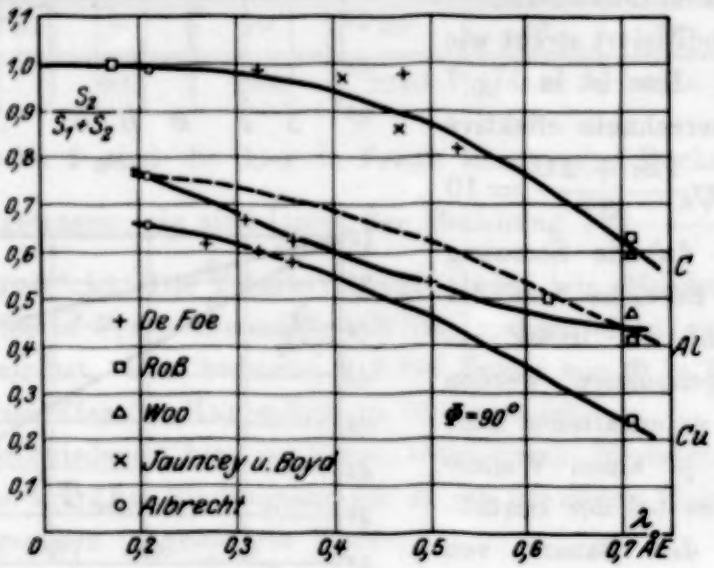


Fig. 9.

jodid schon sehr wellenlängenabhängig. Ebenso wie De Foe arbeiteten Jauncey und Boyd. Spektroskopische Resultate liegen vor für Mo-Strahlung von Woo und von Ross. Für $\Phi = 90^0$ ist nun die Abhängigkeit von λ in Fig. 9 gezeigt. Die berücksichtigten Elemente sind C (Graphit, Kohle), Al und Cu, für die allein Meßergebnisse für verschiedene Wellenlängen in größerer Anzahl vorliegen.

Die Streuung der Punkte ist nicht größer als erwartet werden kann. Für C sollte nach den Messungen von De Foe bei der in vorliegender Arbeit verwendeten Wellenlänge 0,210 Å.-E. keine unmodifizierte Komponente mehr vorhanden sein. Für ihre Existenz spricht nicht nur der hier vermittelst Absorptionsanalyse gefundene Wert, sondern auch der

spektroskopische Befund von Magarian*, der die Anwesenheit einer unmodifiziert gestreuten W K_α-Linie gefunden hat. Ferner ergaben Experimente von Ross**, daß für $\Phi = 90^0$ die unmodifizierte Komponente erst bei 0,176 Å.-E. verschwindet, wenn C als Streukörper benutzt wird. Für Al sind die Werte von De Foe anscheinend zu klein. Durch die gestrichelte Al-Kurve ist der wahrscheinliche Verlauf für Al angedeutet. Die Werte von Ross fügen sich diesem Verlauf. Dagegen ordnen sich die Cu-Werte von De Foe richtig ein. Die mit Kreisen bezeichneten Werte der eigenen Messung stimmen mit dem in Fig. 9 durch die Ergebnisse der anderen Autoren verlangten Kurvenverlauf gut überein.

Zusammenfassung. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Feststellung der Häufigkeit von Comptonprozessen bei der Streuung harter Röntgenstrahlen an leichten Elementen. Als Untersuchungsmethode wurde die Absorptionsanalyse verwendet. Die Messungen wurden unter Verwendung monochromatischer Strahlen ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die W K_{α_1}- und -K_{α_2}-Linie ($\lambda_{\text{eff}} = 0{,}210$ Å.-E.) aus dem Gesamtspektrum einer Coolidgeröhre unter geeigneten Spannungsverhältnissen mit entsprechender Filterung ausgesondert. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde eine Gleichspannungsanlage mit Kondensatoren und Glühventilen benutzt. Durch eine besondere Prüfung wurden die Ursachen der Spannungsschwankungen solcher Anlagen festgestellt und durch eine zweckmäßige Schutzvorrichtung beseitigt, so daß die Erzeugung konstanter Strahlungsintensitäten in dem durch die gestellte Aufgabe bedingten Maße ermöglicht wurde. Zur Ausführung der Absorptionsanalyse wurde eine Versuchsanordnung errichtet, die es gestattete, die Abschwächungskoeffizienten der Streustrahlung (Größenordnung der Ionisationsströme 10^{-14} Amp.) mit einem mittleren Fehler unter 1 % zu bestimmen. Für die Berechnung der Wellenlänge aus den gemessenen Abschwächungskoeffizienten wurde auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials und eigener Ergebnisse eine Formel für Cu aufgestellt, die in guter Annäherung die gemessenen Abschwächungskoeffizienten wiedergibt und die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung berücksichtigt. Die Messungen wurden bei den Streuwinkeln 30 bis 105° an den Streukörpern Li, C, Al, S, Cu und SiO_2 ausgeführt. Es wurde gezeigt, daß mit zunehmendem Winkel und abnehmender Ordnungszahl das Verhältnis modifiziert zu unmodifiziert größer wird. Von den untersuchten Elementen zeigt Li nur

* M. C. Magarian, Phys. Rev. **26**, 282, 1926.
** B. A. Ross, Phys. Rev. **28**, 849, 1926.

modifizierte Strahlung. Bei den übrigen Elementen ist noch unmodifizierte Strahlung vorhanden. Aus den Meßresultaten folgt, daß das Verhältnis $\frac{s_1}{s_1 + s_2}$ proportional $e^{-\left(\frac{\varrho}{N}\right)^3}$ ist. Die hier mit harter Strahlung erhaltenen Werte wurden diskutiert und mit den Ergebnissen anderer Autoren, die sie bei weicherer Strahlung erhielten, verglichen.

Herrn Prof. Dessauer, der mir die Anregung zu dieser Untersuchung gab, bin ich für sein ständiges Interesse am Verlaufe der Arbeit und für viele Ratschläge zu tiefem Dank verpflichtet. Ferner danke ich auch Herrn Dr. E. Wilhelmy für seine Hilfe.

Die innere spezifische Wärme der Körper. I.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Juni 1929.)

Mit Hilfe der Annahme über gleichförmige Energieverteilung werden die „Wärmemolekulargewichte" und die „innere absolute" spezifische Wärme für Gase berechnet.

Die äußere (meßbare) spezifische Wärme, deren allgemeinster Ausdruck

$$C_x = \lim \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{dU}{dT}\right)_x + Ap\left(\frac{dv}{dT}\right)_x \tag{1}$$

ist, bezieht sich nur auf das Zusammenwirken des Körpers (Arbeitskörper) mit dem äußeren Medium (Wärmequelle). Die Konstitution der Arbeitskörper, ja auch der Charakter der Umwandlungen verschiedener Formen der inneren thermomechanischen Energie kommt im allgemeinen nicht in Betracht. Die Clausiussche Form des ersten Hauptsatzes ist nämlich durch den Vorteil ihrer Einfachheit charakterisiert und lautet in integraler Form*

$$Q_{1-2} = \int_1^2 C_x dT = U_2 - U_1 + A W_{1-2}. \tag{2}$$

Falls wir die spezifische Dissoziationswärme bzw. Verbrennungswärme mit C_z bzw. C_μ bezeichnen, können wir die Differenz

$$C_z - C_\mu = C_r \tag{3}$$

als innere relative spezifische Wärme bezeichnen**.

Der allgemeinste Ausdruck für den spezifischen äußeren Wärmeaufwand*** C_x erhält dann die folgende Form

$$C_x = C_s + (C_z - C_\mu)_x + A(n p_i + p)\left(\frac{dv}{dT}\right)_x, \tag{4}$$

---

* Betreffs der Gleichungen (1) und (2) muß man betonen, daß stets $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \gtrless 0$ ist, falls im Innern der Körper keine chemischen Prozesse und wohl auch keine Umwandlung der Materie in Energie auftritt. Vgl. auch ZS. f. Phys. **30**, 374, 1924, Fußnote 3.

** Im Sinne der Wellentheorie können wir auch annehmen, daß zwischen der Materie als „Kondensat" und der Wärme als „Dämpfung" ein Gleichgewichtszustand besteht, der durch die Temperatur allein bestimmt ist. In diesem Falle kann C_μ auch der spezifischen Verwandlungswärme entsprechen, welche im Innern der Körper auf Kosten der Verwandlung einer unmeßbar kleinen Materiemenge infolge der ungeheuren Wärmeäquivalenzkoeffizienten der Materie bei der Temperaturänderung $\Delta T = 1^0\,C$ in merklicher Wärmemenge in völlig umkehrbarer Weise entsteht oder verschwindet.

*** Es scheint auch, daß der Begriff „spezifischer Wärmeaufwand" strenger als „spezifische Wärme" dem physikalischen Inhalt des Gegenstandes entspricht.

wobei C_s die innere absolute spezifische Wärme und $p\left(\frac{dv}{dT}\right)_x$ bzw. $p_i\left(\frac{dv}{dT}\right)_x$ die äußeren bzw. inneren spezifischen Volumenausdehnungsarbeiten bedeuten.

Hiermit erhält der erste Hauptsatz mit Rücksicht auf (3) verschiedene Formen

$$\Delta Q = (C_s + C_r)\,dT + A\,(p_i + p)_x\,dv, \tag{5}$$

oder

$$\Delta Q = (C_s + C_r)\,dT + A\,(2\,p_i + p)_x\,dv, \tag{6}$$

oder auch

$$\Delta Q = (C_s + C_r)\,dT + A\,p\,dv, \tag{7}$$

abhängig davon, ob es sich um feste, flüssige oder gasförmige Zustände der Körper handelt.

Setzen wir $p = \text{const}$, so folgt aus (4)

$$C_p = C_s + (C_z - C_\mu)_p + A\,(n\,p_i + p)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p; \tag{8}$$

bei $v = \text{const}$ dagegen

$$C_v = C_s + (C_z - C_\mu)_v. \tag{9}$$

Aus den Gleichungen (8) und (9) ergibt sich durch Subtraktion mit Rücksicht auf (3)

$$C_p - C_v = (C_r)_p - (C_r)_v + A\,(n\,p_i + p)\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p. \tag{10}$$

Beim absoluten Nullpunkt erhalten wir aus (8) bzw. (9)

$$C_s = -\,(C_r)_{T=0}, \tag{11}$$

d. h. die absolute spezifische Wärme C_s ist ihrem absoluten Betrag nach gleich und dem Vorzeichen nach reziprok zur inneren relativen spezifischen Wärme C_r beim absoluten Nullpunkt.

Für die Systeme von Clapeyron ($pv = RT$) ist bekanntlich

$$C_p - C_v = AR = Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

was in Verbindung mit (10) unter der Bedingung $n = 0$ ergibt

$$(C_r)_p = (C_r)_v,$$

d. h. die inneren relativen spezifischen Wärmen sind beim isobarischen und isochorischen Prozesse für Systeme von Clapeyron einander gleich. Für ideale nichtentartete Gase ist noch weiter

$$C_z - C_\mu = 0. \tag{12}$$

Aus diesen Gleichungen folgt in Verbindung mit (11), daß der ideale Gaszustand nur in einem begrenzten, wenn auch sehr weiten Bereich und

keineswegs in der Nähe des absoluten Nullpunktes (quasipermanentes Gleichgewicht) möglich ist.

Auf Grund der kinetischen Definition der Temperatur können die verschiedenen Massenteilchen die gleiche absolute Temperaturen aufweisen, falls sie die gleichen mittleren Geschwindigkeitsquadrate haben, d. h. es ist

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\overline{w_2^2}}{\overline{w_1^2}}, \tag{13}$$

was nur dann möglich ist, wenn die Temperaturkoeffizienten (absolute spezifische Wärme C_s) der Massen sich umgekehrt zueinander verhalten, oder wenn

$$\frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} = \frac{m_1'}{m_2'} \tag{14}$$

ist. Also hängt die absolute spezifische Wärme C_s von dem Molekulargewicht bzw. der spezifischen Dichte ab und ändert sich somit von Körper zu Körper bei chemischen Reaktionen, nicht aber bei einer Aggregatszustandsänderung, wobei sich nur C_v ändert.

Im Anschluß an die Idee von L. Boltzmann nehmen wir noch an, daß nicht die gesamte kinetische Energie, sondern nur der Teil, der durch unregelmäßige, und zwar durch die fortschreitende Molekularbewegung charakterisiert ist, die Wärme darstellt. Infolgedessen ist auch in die Gleichung (14) ein fiktives „Wärmemolekulargewicht" m' anstatt wirklicher Molekulargewichte m eingesetzt. Für einatomige Körper kann man mit genügender Strenge

$$m = m' \tag{15}$$

setzen.

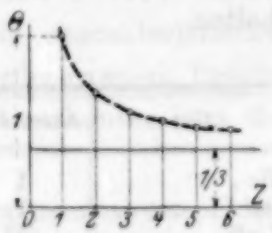


Fig. 1.

Für mehratomige Körper liegt dagegen das Wärmemolekulargewicht zwischen den Molekular- und Atomgewichten.

Wir setzen allgemein an

$$m' = \frac{a}{2}\left(\frac{m}{z} + \frac{m}{2}\right) = \frac{a\,m}{2}\left(\frac{2+z}{2}\right). \tag{16}$$

Die Bedingung (15) ergibt

$$a = \frac{4}{3},$$

also

$$m' = \Theta m, \tag{17}$$

wobei Θ, das mit wachsendem z nach einem Hyperbelgesetz abnimmt (Fig. 1), für verschiedene Atomzahlen in der Tabelle 1 enthalten ist.

Tabelle 1.

z	1	2	3	4	5	6	∞
Θ . . .	1	$^2/_3$	$^5/_9$	$^1/_2$	$^7/_{15}$	$^4/_9$	$^1/_3$

Aus den Gleichungen (9) und (15) ist ersichtlich, daß nur einatomige Gase der Bedingung (12) vollständig genügen können. Mit wachsendem Atomgewicht kann man die Abweichung vom Idealzustand auch dadurch charakterisieren, daß die absolute spezifische Wärme C_s von der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen C_v mehr und mehr abweicht. Für die absolute spezifische Wärme erhalten wir unter der Bedingung der gleichförmigen Energieverteilung für alle Gase

$$m' C_s = 3,$$

was für C_v bei einatomigen Gase bekanntlich zutrifft, oder

$$C_s = \frac{3}{m'},$$

und folglich mit Rücksicht auf (17)

$$C_s = \frac{3}{\Theta m}. \tag{18}$$

Die C_s-Werte für verschiedenen Körper sind in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Gas	Atomzahl z	m	m'	C_s	C_v	$m' C_v$	Θ
He	1	4	4	0,75	0,75	3	1
Ar	1	40 (39,9)	40	0,075	0,075	3	
Luft	(2)	29 (28,97)	19,3	0,158	0,170	3,3	$^2/_3$
O_2	2	32	21,4	0,140	0,155	3,3	
N_2	2	28 (28,08)	18,7	0,160	0,176	3,3	
H_2	2	2 (2,016)	1,36	2,20	2,42	3,3	
NO	2	30 (30,04)	20,0	0,150	0,165	3,3	
CO	2	28	18,7	0,160	0,172	3,2?	
ClH	2	36,5 (36,46)	24,3	$0,123_5$	0,136	3,3	
CO_2	3	44	24,4	0,123	0,16	3,9	$^5/_9$
H_2O	3	18 (18,016)	10,0	0,300	0,37	3,7?	
N_2O	3	44 (44,08)	24,4	0,123	0,16	3,9	
SO_2	3	64 (64,06)	35,6	0,084	0,12	4,3	
NH_3	4	17 (17,06)	8,5	0,35	0,41	3,5?	$^1/_2$
CH_4	5	16 (16,03)	7,5	0,40	0,46	3,5?	$^7/_{15}$
C_2H_4	6	28 (28,03)	12,4	0,24	0,33	4,1	$^4/_9$

Die erhaltenen C_s-Werte kann man zur Trennung der inneren kinetischen und potentiellen Energieteile im flüssigen Zustand und besonders zur Erklärung der Wasseranomalie verwenden.

Leningrad, Technologisches Institut, Oktober 1928.

Kritische Bestimmungen des K-, L_1- und M_1-Niveaus für leichtere Elemente.

Von **B. C. Mukherjee** und **B. B. Ray** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juni 1929.)

Es wird gezeigt, daß die wahren K-Absorptionsgrenzen — an denen das Elektron ins Unendliche fliegt — aus den Präzisionsmessungen der charakteristischen Röntgenstrahlung und optischen Linien berechenbar sind. Mit Hilfe des Sommerfeldschen regulären Dublettabstandes werden auch die Werte für L_1 und M_1 abgeleitet. Ferner werden nach Bohr und Coster die Kurven für $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ gegen die Atomnummer konstruiert und ihre Knicke diskutiert. Schließlich werden die bei der Elektronenstoßmethode für leichtere Elemente beobachteten kritischen Potentiale mit den in dieser Arbeit ermittelten verglichen.

1. Genaue Messungen der Absorptionsgrenzen und der charakteristischen Emissionslinien irgend eines Atoms im Röntgengebiet stellen das einzige Mittel zur Bestimmung der Energiewerte der inneren und äußeren Schalen eines Atoms dar. Die Wichtigkeit solcher Bestimmungen für die richtige Erkenntnis der Atomstruktur ist von Bohr und Coster* betont worden. Obgleich nun Präzisionsmessungen für die charakteristischen Emissionslinien — die scharf sind — aus dem Siegbahnschen Institut vorliegen, ist eine genaue Festlegung der Absorptionskanten aus den folgenden Gründen bisher nicht möglich gewesen.

Im Gegensatz zu den charakteristischen Röntgenemissionsspektren oder den Absorptionslinien der optischen Spektren sind die Röntgenabsorptionsgrenzen oder -kanten niemals scharf. Ihre Struktur, wie sie die photographische Platte oder die Ionisationskurve wiedergibt, zeigt eine mehr oder weniger scharfe Kante auf der einen Seite der kontinuierlichen Absorptionsgrenze und einen allmählichen Abfall auf der anderen Seite. Mit der als Absorbens benutzten Substanzmenge ändert sich die Intensität und daher auch die Schärfe der Kontinuumskante. Korrektionen für Spaltbreite vermehren noch die Schwierigkeit der endgültigen Messung der Kontinuumskante. Daher weichen die Messungen der verschiedenen Autoren beträchtlich voneinander ab.

Die für die äußeren Niveaus eines Atoms berechneten Energiewerte hängen wesentlich von den Präzisionsmessungen für leichtere

* N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

Elemente der K-Absorptionsgrenzen und für schwerere Elemente der L-Absorptionsgrenzen ab. Jeder kleine relative Fehler in der Bestimmung der K- und L-Grenze wird daher den prozentischen Fehler in der Berechnung der Energiewerte der äußeren Niveaus merklich erhöhen. Die Unregelmäßigkeiten in den äußeren Niveaus der Elemente der Eisengruppe lassen sich, worauf Stoner* hingewiesen hat, möglicherweise hierauf zurückführen. Ferner ergeben sich die Energiewerte für die äußersten Niveaus der meisten Elemente, wenn sie rein aus Röntgenstrahldaten berechnet werden, viel kleiner als das Ionisationspotential des Elements, und Stoner** hat gemeint, daß beim Absorptionsvorgang das Elektron aus der K-Schale vielleicht nicht ins Unendliche entfernt wird (obgleich die Bahn, in die das Elektron wirklich gehoben wird, bisher noch nicht berechnet worden ist), und so die wahre Absorptionsgrenze nicht bestimmbar ist.

Auf Grund seiner Messungen für die K-Grenzen von Ni, Rh und W hat Walter*** für die K-Grenze die Formel

$$\left(\frac{\nu}{R}\right)_K = \left(\frac{\nu}{R}\right)_{K_\gamma} \left(\frac{100 + p}{100}\right)$$

mit $p = 0{,}010\ (Z - 22)$ vorgeschlagen. Schon Stoner (l. c.) hat gezeigt, daß diese Formel rein empirischer Natur ist. Vor allem kann man mit ihr auf keine Weise Werte für die K-Grenze von Elementen ableiten, die leichter als Ti (22) sind.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die wahre K-Absorptionsgrenze, d. h. an der das Elektron ins Unendliche fliegt, sehr einfach aus den Präzisionsmessungen der charakteristischen Röntgenstrahlen und optischen Linien berechnet werden kann. Mit Hilfe des Sommerfeldschen regulären Dublettabstandes werden auch die Werte für L_I und M_I abgeleitet. Auch werden Kurven nach Bohr und Coster für $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ in Abhängigkeit von der Atomnummer gezogen und ihre Knicke diskutiert. Schließlich werden die nach der Methode des Elektronenstoßes für leichtere Elemente beobachteten kritischen Potentiale mit den in dieser Arbeit abgeleiteten Werten verglichen.

2. Nach der Kosselschen Vorstellung von dem Ursprung der Röntgenspektren, die in Wirklichkeit nichts anderes ist, als das auf das

* E. C. Stoner, Phil. Mag. (7) **2**, 97, 1926.
** l. c.
*** B. Walter, ZS. f. Phys. **30**, 357, 1924.

Gebiet der Röntgenspektren angewandte Ritzsche Kombinationsprinzip, ist die Energie irgend einer charakteristischen Strahlung ($h\nu$) gleich der Differenz der Energiewerte zweier Niveaus des Atoms, und diese einfache Beziehung hat sich überall, wo eine Prüfung möglich war, bestätigt. Unter Zugrundelegung dieser Beziehung werden die Energiewerte der äußeren Niveaus irgend eines Atoms aus den Messungen der K- und L-Grenze und der charakteristischen Emissionslinien abgeleitet.

$$\left.\begin{aligned} L_{\mathrm{III}} &= K - K_{\alpha_1} \\ L_{\mathrm{II}} &= K - K_{\alpha_2} \\ M_{\mathrm{II,III}} &= K - K_{\beta_1} \end{aligned}\right| \qquad \left.\begin{aligned} M_{\mathrm{I}} &= L_{\mathrm{II}} - L_{\alpha} \\ M_{\mathrm{IV}} &= L_{\mathrm{II}} - L_{\beta_1} \\ &\text{usf.} \end{aligned}\right|$$

Man sieht, daß die Genauigkeit der Energiewerte für L_{II}, M_{II}, M_{III} usw. wesentlich von der Messung der K-Grenze abhängt, die, wie oben erwähnt, gewöhnlich nicht die wahre Absorptionsgrenze ist, d. h., daß das Elektron beim Absorptionsprozeß nicht wirklich ins Unendliche entfernt wird. Jedoch läßt sich die wahre Absorptionsgrenze in allen Fällen durch Kombination des Ionisierungspotentials des Atoms mit der Energie der charakteristischen Strahlung, die dem Übergang des Elektrons vom äußersten (optischen) Niveau zur K-Schale entspricht, wie im folgenden ausgeführt werden wird, berechnen. So lassen sich alle die Schwierigkeiten der Absorptionskantenmessung vermeiden. Wir erhalten aus der Kenntnis der Elektronenverteilung der Atome durch Anwendung des oben erklärten Prinzips für die Atome

von B (5)	bis F (9)	. . . . .	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\alpha_1} + L_2$,
„ Al (13)	„ Cl (17)	. . . . .	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\beta_1} + M_2$,
„ Ga (31)	„ Br (35)	. . . . .	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\beta_2} + N_2$,

wo K_{abs} die wahre Absorptionsgrenze bezeichnet, an der also das Elektron ins Unendliche entfernt wird. L_2, M_2, N_2 und K_{α_1}, K_{β_1}, K_{β_2} bedeuten die Energiewerte des L_2-, M_2- und N_2-Niveaus bzw. der K_{α_1}-, K_{β_1}-, K_{β_2}-Strahlung. Es ist aus den Strukturdiagrammen der Atome klar, daß L_2, M_2 und N_2 die Ionisationspotentiale der betrachteten Elemente darstellen.

Für Na (11)	und Mg (12)	ist	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\beta_1} + M_2$,
„ K (19)	„ Ca (20)	„	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\beta_2} + N_2$,
„ Cu (29)	„ Zn (30)	„	$K_{\mathrm{abs}} = K_{\beta_2} + N_2$.

Im Grundzustand der hier betrachteten Atome (Na, Mg, K, Ca, Cu und Zn) sind weder im M_2- noch im N_2-Niveau Elektronen vorhanden. Siegbahn hat für Na und Mg K_{β_1} ($K \leftarrow M_2$) und für alle Elemente von

K (19) bis Zn (30) K_{β_2} ($K \leftarrow N_2$) beobachtet und hat sie als semioptische Linien bezeichnet. Die zur Überführung des Elektrons von M_1 nach M_2 (für Na und Mg) oder von N_1 nach N_2 (für K, Ca, Cu und Zn) notwendige Energie ist in Wirklichkeit das optische Resonanzpotential, und dies läßt sich aus den optischen Spektren der betreffenden Elemente genau bestimmen.

Bei der Berechnung des Resonanzpotentials für Na, K und Cu, die Dublettsysteme bilden, wird der Wert von $1s - 2p_2$ benutzt. Für das Triplettsystem von Mg, Ca und Zn existieren zwei Resonanzpotentiale, die $1S - 1P$ oder $1S - 3p_2$ entsprechen. Aber wegen der im nächsten Abschnitt besprochenen Klassifikation der Spektren homologer Reihen durch Russell ist der Wert von $1S - 3p_2$ als Resonanzpotential in Tabelle 1 zur Berechnung benutzt worden.

Tabelle 1.

Für die Elemente der ersten Übergangsgruppe von Sc bis Ni.

$K_{abs} = K_{\beta_2} + N_2$.

	Lindh	Åse	Walter	K_{abs}
4. Be . . .	—	—	—	8,52
5. B . . .	—	—	—	14,05
6. C . . .	—	—	—	21,22
7. N . . .	—	—	—	29,75
8. O . . .	—	—	—	39,34
9. F . . .	—	—	—	51,11
11. Na . . .	—	—	—	78,84
12. Mg . . .	—	—	—	95,95
13. Al . . .	—	—	—	115,20
14. Si . . .	135,38	—	—	135,81
15. P . . .	158,00	—	—	158,19
16. S . . .	181,93	—	—	182,24
17. Cl . . .	207,40	—	—	208,32
19. K . . .	265,59	—	—	265,59
20. Ca . . .	297,38	—	—	297,33
21. Sc . . .	—	—	—	330,77
22. Ti . . .	365,78	—	365,51	365,78
23. Va . . .	402,67	—	402,52	402,72
24. Cr . . .	440,99	441,23	441,02	441,21
25. Mn . . .	481,59	481,83	481,54	481,68
26. Fe . . .	523,54	524,00	523,79	523,91
27. Co . . .	—	568,24	567,94	567,96
28. Ni . . .	—	614,12	613,85	613,81
29. Cu . . .	—	661,59	661,76	661,59
30. Zn . . .	—	711,73	711,38	711,70
32. Ge . . .	—	—	818,53	818,18
33. As . . .	—	—	—	874,63
34. Se . . .	—	—	933,40	932,80
35. Br . . .	—	—	993,69	993,25

In diesen Elementen ist die genaue Kenntnis von N_2 sehr schwierig. Aber kürzlich hat Russell* die verwandten Linien in den Spektren der Eisengruppe von K (19) bis Zn (30) verglichen und, dem Pauli-Hundschen Prinzip zur Klassifikation der Spektren folgend, Gruppen homologer Linien in den Spektren verschiedener Elemente identifiziert, die durch gleiche Elektronenübergänge im Atom entstehen. Obgleich diese Gruppen ganz verschiedene spektroskopische Bezeichnungen und Multiplizitäten haben, zeigen sie doch gleiches physikalisches Verhalten. Russell hat die Beziehungen dieser Terme graphisch aufgetragen, um zweifelhafte Fragen zu klären. In seiner Arbeit hat er die „Resonanzstrahlung" der Elemente K bis Ni tabelliert und auch die für diese Strahlung verantwortlichen Elektronenübergänge** gezeichnet. Das Ionisationspotential dieser Elemente ist nach Ghosh und Russell bekannt, und die Werte der N_2-Niveaus werden danach berechnet.

In Tabelle 1 sind die Werte der K-Grenze, wie sie von verschiedenen Forschern beobachtet wurden, in den ersten beiden Spalten gegeben. In der dritten Spalte folgen die Werte von Walter, die aus seiner empirischen Formel berechnet sind. In der letzten Spalte bringen wir die nach dem in dieser Arbeit angegebenen Verfahren berechneten Werte.

[Die Werte der Ionisierungspotentiale entstammen den folgenden Quellen:

Die Werte für die Elemente H (1) bis Ga (31) von Ghosh*** (Ind. Chem. Journ. 4).

Se (34) — Udden.

As (33), Br (35) — Foote und Mohler.

Russell hat die Ionisierungspotentiale für Ti, Va, Cr, Mo, Fe, Ni, Cu und Zn gegeben. Seine Werte weichen von den Ghoshschen etwas ab.

Emissionslinien: Die K_α-Linien der leichteren Elemente (Be bis Al) — Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

$K_{\alpha_1\alpha_2}$, K_{β_1}, K_{β_2} von Cr bis Ni — Eriksson, ZS. f. Phys. **48**, 360, 1928.

---

* H. N. Russell, Astrophys. Journ. **66**, 184, 233, 1927.

** Für Einzelheiten vgl. Russell, l. c.

*** Die Ionisationspotentiale für die Elemente Be, B, C, N, O, F, Ne, Si, P, S, Cl sind von Saha verbessert worden.

Andere Emissionslinien aus Siegbahn, Spectroscopy of X-Rays, und Lindh, Phys. ZS. 28, 1927.

Absorptionskanten: Lindh, ZS. f. Phys. 31, 210, 1925; Åse (unveröffentlicht, aber zitiert von Thoraeus, Phil. Mag. 2, 26. Nov. 1926, und Walter, ZS. f. Phys. 30, 357, 1924).]

Zieht man die leichten Abweichungen der von den verschiedenen Forschern (Ghosh, Russell und anderen) gemessenen Werte für die Ionisierungspotentiale in Betracht, so läßt sich aus Tabelle 1 deutlich eine allgemeine Regel über das bemerkenswerte Verhalten von Metallen und Metalloiden unter dem Einfluß einfallender Strahlung aufstellen. Beim Absorptionsvorgang wird das *K*-Elektron metallischer Atome tatsächlich ins Unendliche entfernt, was zu einer Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten der *K*-Absorptionskante führt, während in den nichtmetallischen Atomen beim normalen Absorptionsvorgang (primäre *K*-Grenze von Lindh) das *K*-Elektron niemals ins Unendliche fliegt wie bei den Metallatomen. Das Auftreten der Feinstrukturabsorptionskanten von Kossel ist dann nur in Nichtmetallen möglich, da sie auf der Möglichkeit beruhen, daß das *K*-Elektron entweder an die Oberfläche oder zu irgend einem optischen Niveau oder ins Unendliche gehoben wird. Daß die Feinstrukturkanten in Metallen nicht beobachtbar sein sollten, haben Ray und Mahanti* auf Grund der Hypothese von dem Vorhandensein freier Elektronen in Metallen erklärt. Nach der Meinung dieser Autoren entsteht die primäre Absorptionskante durch den Übergang des Elektrons von einer stationären Bahn innerhalb des Atoms zu irgend einer optischen Bahn — wobei beide Bahnen bestimmte Energiewerte besitzen sollen. In Metallplatten kann man die äußersten Elektronen als frei ansehen, und daher existiert keinerlei optisches Niveau bestimmter Energie, wie sie in Metalldämpfen beobachtet sind. Der Übergang des Elektrons durch Strahlungsabsorption von der *K*-Schale zur Atomoberfläche macht das Elektron einfach von dem Atom frei, und daher liefert die wie gewöhnlich gemessene Haupt-*K*-Grenze denselben Wert, wie er unter Annahme der vollständigen Ionisierung des Atoms** berechnet wird. Dagegen kann man in Nichtmetallen das Vorhandensein „freier Elektronen" nicht voraussetzen, und

* Nature, 6. April 1929.

** Aber der intensivste Teil der tatsächlich beobachteten kontinuierlichen Absorption wird auf ein Gebiet von etwa 4 bis 5 Volt beschränkt sein, d. h. auf den Arbeitsbetrag, der notwendig ist, um das Elektron aus der Metalloberfläche zu entfernen.

das K-Elektron kann an die Oberfläche oder zu einem optischen Niveau oder ins Unendliche gebracht werden und so das Auftreten der von Kossel vorhergesagten Feinstrukturkanten ermöglichen. Das genaue n_i-Niveau, in das das Elektron in Atomen übergeht, ließ sich aus der Einordnung der optischen Spektren und der K_{β_1}-Linie folgendermaßen berechnen, nämlich:

	Volt	Elektronenübergang	Volt
Cl . . .	$K_1 - K_2$ 8,2	$(K_1) = K \rightarrow M_2$ $(K_2) = K \rightarrow N_2$	8,5

Das L_I- und M_I-Niveau: Für die Berechnung des L_I- und M_I-Niveaus in den leichteren Elementen braucht man passende Emissionslinien, die bisher nicht beobachtet worden sind. Stoner hat für die Elemente Sc,

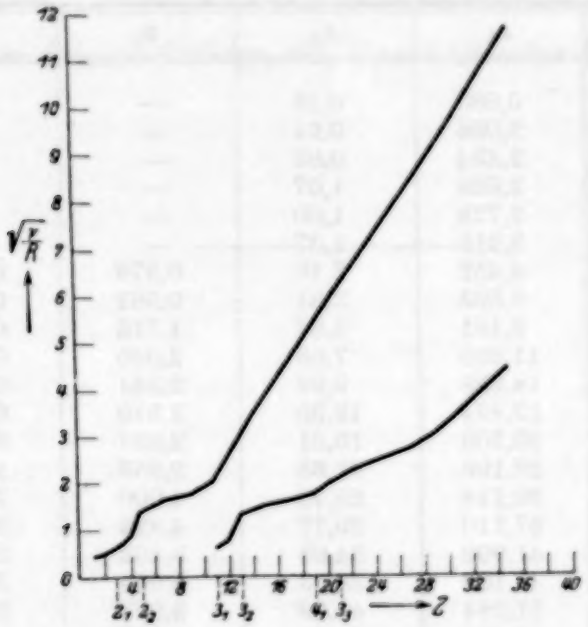


Fig. 1.

Ti, Va und Cr L_I unter Zugrundelegung der Sommerfeldschen Formel $\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}} = 0{,}57$ (Rydbergeinheiten ν/R) abgeschätzt. Ferner hat Sommerfeld gezeigt, daß für ein Atom die Beziehung $\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}} = \sqrt{M_I} - \sqrt{M_{II}}$ gilt. Aber die wirklichen experimentellen Werte für die Elemente, auf die Sommerfeld seine Berechnungen stützt, führen zu dem Differenzwert

$$\sqrt{L_I} - \sqrt{L_{II}} = \sqrt{M_I} - \sqrt{M_{II}} = 0{,}65 \text{ (in } \nu/R).$$

In der folgenden Tabelle sind L_I und M_I unter Zugrundelegung des obigen Wertes (0,65) berechnet. Kurven sind nur für L_I und M_I gezogen, in denen $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ gegen Z aufgetragen ist. Diese Kurven ergeben, daß der Knick bei Cu (29) auftritt. Knicke sind ferner bei den Elementen charakteristisch, in denen die Bildung der Schalen 2_1, 2_2, 3_1, 3_2, 4_1 beginnt. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist derselbe wie bei Andrade, der für leichte Elemente die Werte aus Elektronenstoßversuchen benutzt hat. Bei diesem Vorgehen entsteht aber eine Unsicherheit wegen der Schwierigkeit bei der Deutung der Knicke in den von den verschiedenen Autoren gegebenen photoelektrischen Kurven, und wir sehen, daß zwischen den von verschiedenen Beobachtern gegebenen Voltbeträgen keine befriedigende Übereinstimmung besteht.

Tabelle 2.

	L_1	L_2	M_1	M_2
4. Be . . .	0,685	0,48	—	—
5. B . . .	2,056	0,61	—	—
6. C . . .	2,434	0,83	—	—
7. N . . .	2,836	1,07	—	—
8. O . . .	2,723	1,00	—	—
9. F . . .	3,313	1,37	—	—
11. Na . . .	4,452	2,16	0,378	0,220
12. Mg . . .	6,503	3,61	0,561	0,376
13. Al . . .	9,181	5,67	1,716	0,440
14. Si . . .	11,653	7,63	2,045	0,600
15. P . . .	14,288	9,82	2,341	0,780
16. S . . .	17,474	12,35	2,310	0,760
17. Cl . . .	20,703	15,31	2,657	0,960
19. K . . .	28,196	21,68	2,958	1,140
20. Ca . . .	32,718	25,72	4,000	1,820
21. Sc . . .	37,210	29,77	4,494	2,160
22. Ti . . .	41,990	34,03	5,108	2,580
23. Va . . .	47,100	38,53	5,664	3,000
24. Cr . . .	51,984	43,09	6,003	3,220
25. Mn . . .	57,456	48,05	6,503	3,620
26. Fe . . .	63,043	53,21	7,129	4,080
27. Co . . .	68,890	58,64	7,728	4,550
28. Ni . . .	75,169	64,31	8,468	5,100
29. Cu . . .	81,720	70,32	9,181	5,680
30. Zn . . .	88,925	77,05	10,560	6,710
32. Ge . . .	105,063	92,15	13,764	9,410
33. As . . .	114,062	100,67	15,761	11,020
34. Se . . .	123,210	109,18	17,536	12,560
35. Br . . .	132,941	118,37	19,625	14,270

Vergleich mit den Elektronenstoßdaten. Obgleich die Gesamtzahl der kritischen Potentiale beim Elektronenstoß, wie sie von ver-

schiedenen Forschern beobachtet worden sind, bei den leichteren Elementen die aus anderen Betrachtungen abgeleitete Zahl der Schalen übersteigt, so stimmen doch einige dieser Werte mit den Energiewerten bekannter Schalen des Atoms überein. Einige dieser kritischen Potentiale lassen sich durch mehrfache Ionisation des Atoms erklären, und einige stammen vielleicht nach einer Annahme von Stoner von ionisierten Atomen. In diesem Zusammenhange ist der Hinweis interessant, daß einige der kritischen Potentiale tatsächlich einer Strahlung entsprechen, die vom Atom bei Übergängen wie $K \leftarrow L_{\mathrm{I}}$ ausgesandt werden, obgleich die physikalische Deutung solcher Sprünge (die nach dem Auswahlprinzip verboten sind) für die Atome schwer zu verstehen ist, in denen sowohl die K- wie auch die L_{I}-Schale vollständig aufgefüllt sind.

Unser Dank gebührt Herrn Prof. D. M. Bose für hilfreiche Kritik während der Arbeit.

Calcutta, Science College, 92, Upper Circular Road.

Bemerkungen zur Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie.

Von **Ig. Tamm** und **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 28. Juni 1929.)

Das nach der Einsteinschen Theorie (April 1929) berechnete Gravitationsfeld eines ruhenden ungeladenen Massenpunktes stimmt mit dem aus der klassischen Theorie bekannten vollkommen überein. Die neuen Feldgleichungen haben aber keine kugelsymmetrische Lösung, die dem Felde eines ruhenden geladenen Massenpunktes entsprechen sollte. — Das bekannte Verfahren zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen, das auf dem Verschwinden der Divergenz des Materietensors beruht, führt auch in der neuen Theorie zu den Gleichungen der geodätischen Linie, in denen die auf einen geladenen Punkt wirkende Lorentzkraft gar nicht berücksichtigt wird. — Eine mögliche Deutung dieser Ergebnisse wird kurz besprochen.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung. a) Das Problem einer einheitlichen geometrischen Behandlung der Elektrizität und der Gravitation ist in einer logisch befriedigenden Weise schon durch die fünfdimensionale Theorie gelöst worden. Diese Theorie kann aber nicht zur Auffindung neuer Zusammenhänge zwischen der Elektrizität und der Gravitation führen, denn ihr physikalischer Inhalt deckt sich vollständig mit dem der klassischen Maxwell-Einsteinschen Theorien. Dagegen kann gerade von der neuen Einsteinschen Theorie die Auffindung neuer physikalischer Tatsachen erwartet werden, worin ja eigentlich die Berechtigung zur Aufstellung dieser Theorie zu suchen ist.

Neue Zusammenhänge können sich aber nur auf das Gebiet des Mikrokosmus beziehen, denn das Bestehen eines tieferen Zusammenhanges zwischen der Elektrizität und der Gravitation auf dem Gebiet der makroskopischen Erscheinungen kann kaum erwartet werden. Wir möchten daher (und auch aus anderen Gründen) glauben, daß die neue Einsteinsche Theorie sich auf den Mikrokosmus bezieht.

b) Sucht man die statischen kugelsymmetrischen Lösungen der Einsteinschen Feldgleichungen auf*, so findet man leicht eine Lösung, die einem ungeladenen materiellen Punkte entspricht; dabei erhält man für den metrischen Fundamentaltensor $g_{\mu\nu}$ einen Ausdruck, der mit dem nach der klassischen Theorie (1916) berechneten vollkommen übereinstimmt**

---

* Gemeint sind überall die Feldgleichungen, die in der letzten (April 1929) Abhandlung Einsteins gegeben sind (Berl. Ber. 1929, S. 156, weiter als Einstein, l. c. zitiert).

** Die elektromagnetische Feldstärke ist dabei gleich Null, das rotationsfreie Vektorpotential hat aber eine ganz bestimmte von Null verschiedene Größe.

(§ 2). Dagegen gibt es, soweit wir beurteilen können, keine statische kugelsymmetrische Lösung der neuen Feldgleichungen, die einem geladenen Massenpunkt entsprechen könnte (§ 3).

Das widerspricht keineswegs der Tatsache, daß die approximativen linearen Feldgleichungen, die in erster Näherung mit den strengen nicht linearen Gleichungen der Theorie übereinstimmen, eine Lösung der letztgenannten Art haben, denn nicht allen Lösungen der approximativen Gleichungen müssen strenge Lösungen entsprechen *.

Vielleicht wäre dies Ergebnis dahin zu deuten, daß die einfachste Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen, die einer ruhenden geladenen Korpuskel entspricht, nicht durch die Kugelsymmetrie, sondern durch die axiale Symmetrie gekennzeichnet ist und somit dem Spin der Elementarladungen Rechnung trägt **. Diese Vermutung kann aber erst durch weitere Rechnungen geprüft werden ***.

c) In der klassischen Relativitätstheorie gibt es drei Wege zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen des materiellen Punktes ****:

1. Man postuliert das Gesetz der geodätischen Linie.

2. Man ergänzt das Feldgesetz durch Einführung des Materietensors $T^{\mu\nu}$, der in bekannter Weise von der Dichte und Geschwindigkeit der Materie abhängen soll, und untersucht sodann den Fall, daß die Materie längs enger Weltröhren angeordnet ist. Unter Berücksichtigung der Divergenzfreiheit des Materietensors findet man, daß die Achsen jener Weltröhren geodätische Linien sind.

---

* Vgl. A. Einstein und J. Grommer, Berl. Ber. 1927, S. 2.

** Die kugelsymmetrische Lösung für eine ungeladene Partikel könnte dagegen etwa einem Wasserstoffatom entsprechen, das ja nach der Quantenmechanik in seinem Grundzustand vollkommen kugelsymmetrisch ist.

*** Es sei in diesem Zusammenhang noch folgendes bemerkt. Von einer einheitlichen Feldtheorie, deren Gleichungen in gewissem Sinne überbestimmt sind, könnte man die Aufstellung einer Beziehung zwischen der Masse und der Ladung der Elementarteilchen erwarten. Nun sind die entsprechenden Parameter m und e, von denen die Lösung der Feldgleichungen abhängt, von der Dimension einer Länge (m) bzw. von nullter Dimension (e), denn $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ und das elektrische Potential $\Phi_4 = \Lambda^{\lambda}_{4\lambda} \sim \frac{e}{r}$ haben die Dimension einer reziproken Länge (wir setzen $c = 1$ und messen also die Zeit in Längeeinheiten). Da die statische kugelsymmetrische Lösung von keinem weiteren Parameter abhängen kann, so können also die Feldgleichungen (soweit in ihnen keine universellen Proportionalitätskonstanten vorkommen) keine Beziehung zwischen m und e ergeben. Die axialsymmetrische Lösung hängt dagegen noch von dem magnetischen Moment μ des Teilchens ab, das von der Dimension einer Länge ist, so daß zwischen m, e und μ sehr wohl numerische Relationen bestehen können.

**** Vgl. Einstein und Grommer, l. c.

3. Man faßt die Materieteilchen als singuläre Punkte bzw. Weltlinien auf und untersucht die singulären Lösungen der nichtlinearen Feldgleichungen.

Was nun die neue einheitliche Theorie betrifft, so kann in ihr das Gesetz der kürzesten geodätischen Linie (sowie auch aus anderen Gründen das der geradesten) nicht gelten, da in der Gleichung der geodätischen Linie kein der Lorentzkraft entsprechendes Glied vorhanden ist. Die zweite der aufgezählten Betrachtungsweisen führt auch in der neuen Theorie zu der Gleichung der kürzesten geodätischen Linie, also zu keinem brauchbaren Bewegungsgesetz (§ 4). Was endlich die dritte Betrachtungsweise betrifft, die die strengere und prinzipiell am meisten befriedigende von allen ist, so müssen wir auf die Durchführung entsprechender Betrachtungen wegen der mit ihnen verbundenen Schwierigkeiten verzichten; es sei aber bemerkt, daß in der klassischen Theorie diese Betrachtungsweise zu demselben Ergebnis wie die zweite führt.

Wie ist nun das Mißlingen dieser Versuche, die Bewegungsgleichungen aufzustellen, zu deuten? Einer von uns hat kürzlich a. a. O.* zu zeigen versucht, wie ungezwungen die Wellengleichung des Elektrons sich in der neuen Einsteinschen Theorie ergibt, und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß in dieser Theorie das wellenmechanische Prinzip dem Prinzip des kürzesten Weges übergeordnet ist, so daß die Bewegungsgleichungen einer (geladenen) Korpuskel durch einen Limesübergang aus der Wellengleichung abzuleiten sind. Wenn diese Vermutung und auch die Vermutung, daß die einer geladenen Partikel entsprechende Lösung der Einsteinschen Feldgleichungen von dem Spin der Elementarladungen Rechenschaft gibt, sich wirklich bestätigen sollte, so wird damit die mikroskopische Deutung der Einsteinschen Theorie weitgehend gestützt sein.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß die in dieser Note mitgeteilten Ergebnisse eher als ein Hinweis auf die Notwendigkeit einer weiteren Abänderung der Einsteinschen Feldgleichungen anzusehen sind.

§ 2. Das kugelsymmetrische Feld eines ungeladenen Massenpunktes. Der Massenpunkt soll im Anfangspunkt eines kartesischen Koordinatensystems ruhen. Für die Vierbeinkomponente ${}^{\sigma}h_{\lambda}$ in diesem Koordinatensystem machen wir folgenden „Diagonalansatz“:

$$ {}^{s}h_{k} = \lambda \delta_{sk}, \quad {}^{4}h_{4} = i\mu, \quad {}^{s}h_{4} = {}^{4}h_{k} = 0 **, \tag{1} $$

* Ig. Tamm, Proc. Amsterdam **32**, 1929, Nr. 3 und C. R. (Juni 1929).

** Es genügt bekanntlich die Gleichung (2) unwesentlich abzuändern, um alle Beinkomponenten reell schreiben zu können.

wo λ und μ reelle Funktionen des Radiusvektors $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}$ sind. Die lateinischen Indizes sollen hier wie überall im folgenden nur von 1 bis 3, die griechischen aber von 1 bis 4 laufen.

Die Grundrelationen der Einsteinschen Theorie

$$g_{\mu\nu} = \sum_\sigma {}^\sigma h_\mu {}^\sigma h_\nu, \quad \Lambda^\lambda_{\mu\nu} = {}^\sigma h^\lambda \left(\frac{\partial {}^\sigma h_\mu}{\partial x^\nu} - \frac{\partial {}^\sigma h_\nu}{\partial x^\mu} \right) \tag{2}$$

ergeben

$$g_{jk} = \lambda^2 \delta_{jk}, \quad g_{44} = -\mu^2, \quad g_{k4} = 0, \quad \sqrt{-g} = -ih = \lambda^3 \mu \tag{3}$$

und

$$\Lambda^j_{kl} = \frac{\lambda'}{r\lambda} \left(x_l \delta_{jk} - x_k \delta_{jl} \right), \quad \Lambda^4_{kl} = -\Lambda^4_{k4} = \frac{\mu'}{r\mu} x_k, \tag{4}$$

alle übrigen $\Lambda^\lambda_{\mu\nu}$ verschwinden. Der Strich bedeutet Ableitung nach dem Argument r.

Aus (4) erhält man nach einer einfachen Rechnung folgende Ausdrücke für die Einsteinschen Differentialinvarianten J_1, J_2, J_3 und für die Hamiltonfunktion $\mathfrak{H}$:

$$\mathfrak{J}_1 = \sqrt{-g}\, \Lambda^\alpha_{\mu\beta} \Lambda^\beta_{\mu\alpha} = \lambda\mu \left\{ \left(\frac{\mu'}{\mu} \right)^2 + 2 \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 \right\},$$

$$\mathfrak{J}_2 = \sqrt{-g}\, \Lambda^\alpha_{\mu\beta} \Lambda^\alpha_{\mu\beta} = 2\,\mathfrak{J}_1,$$

$$\mathfrak{J}_3 = \sqrt{-g}\, \Lambda^\alpha_{\mu\alpha} \Lambda^\beta_{\mu\beta} = \lambda\mu \left(\frac{\mu'}{\mu} + 2\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2,$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{2}\mathfrak{J}_1 + \frac{1}{4}\mathfrak{J}_2 - \mathfrak{J}_3 = -2\mu\lambda' \left(\frac{2\mu'}{\mu} + \frac{\lambda'}{\lambda} \right).$$

Indem man λ und μ in dem Hamiltonintegrale

$$\int \mathfrak{H} r^2 dr = -2 \int \lambda' \mu r^2 \left(\frac{2\mu'}{\mu} + \frac{\lambda'}{\lambda} \right) dr$$

variiert, erhält man folgende Lagrangesche Gleichungen:

$$\lambda'' + \frac{2}{r}\lambda' - \frac{\lambda'^2}{2\lambda} = 0, \quad \frac{\mu''}{\mu'} + \frac{2}{r} + \frac{\lambda'}{\lambda} = 0.$$

Die einzige Lösung dieses Gleichungssystems, die im Unendlichen den Bedingungen

$$\lambda \to 1, \quad \mu \to 1, \quad \text{wenn} \quad r \to \infty,$$

genügt, lautet

$$\lambda = \left(1 + \frac{m}{2r} \right)^2, \quad \mu = \frac{1 - \frac{m_1}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}}, \tag{5}$$

wo m und m_1 zwei Integrationskonstanten sind.

Soweit man die durch (1) bestimmte „Diagonalform“ der ${}^0h_\lambda$ unverändert läßt und nur λ und μ variiert, bleiben die Konstanten m und m_1 unabhängig. Um eine Beziehung zwischen ihnen aufzustellen, müßte man eigentlich eine allgemeinere Variation der ${}^0h_\lambda$ vornehmen. Man kann sich aber auch mit folgender einfachen Betrachtung begnügen. Wie Einstein gezeigt hat, stimmen seine Feldgleichungen mit denen der klassischen Theorie in erster Näherung überein. Somit müssen $\lambda^2 = g_{kk}$ und $\mu^2 = -g_{44}$ in dieser Näherung die bekannten Werte

$$g_{kk} = 1 + \frac{2m}{r}, \quad g_{44} = -\left(1 - \frac{2m}{r}\right)$$

haben. Daraus folgt

$$m_1 = m \quad \text{und} \quad \lambda = \left(1 + \frac{m}{2}\right)^2, \quad \mu' = \frac{1 - \frac{m}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}}, \tag{5'}$$

und endlich nach (3)

$$g_{kk} = \lambda^2 = \left(1 + \frac{m}{2r}\right)^4, \quad -g_{44} = \mu^2 = \left(\frac{1 - \frac{m}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}}\right). \tag{6}$$

Es stimmt somit in dem betrachteten Falle der metrische Tensor $g_{\mu\nu}$ mit dem nach der klassischen Theorie (1916) berechneten vollkommen überein.

Die Maxwellschen Gleichungen legen den ${}^0h_\lambda$ keine weiteren Beschränkungen auf, denn es verschwindet der nach den Einsteinschen Formeln aus (1) und (5') berechnete elektromagnetische Feldtensor $f^{\mu\nu}$. Wir haben es also wirklich mit einem ungeladenen Massenpunkt zu tun. Das rotationsfreie Vektorpotential im Felde eines solchen Punktes ist aber keineswegs gleich Null, sondern hat eine ganz bestimmte Größe. Es ergeben sich nämlich aus (4) und (5') folgende Ausdrücke für das Viererpotential Φ_λ:

$$\Phi_k = A_k^\lambda = -\frac{\partial}{\partial x_k}(\lg \lambda^2 \mu); \quad \Phi_4 = A_{4\lambda}^\lambda = 0^*. \tag{7}$$

§ 3. Die allgemeine statische kugelsymmetrische Lösung der Feldgleichungen. Indem wir wieder kartesische Koordinaten be-

* Bemerkung bei der Korrektur über das Auftreten von rotationsfreien Gliedern in den Potentialen Φ_ν. Nimmt man ${}^0h_\lambda^* = X \cdot {}^0h_\lambda$, wo X eine willkürliche Funktion ist, so hat man für das Linienelement $ds^* = Xds$ und für die Potentiale $\Phi_\nu^* = \Phi_\nu - \frac{\partial \ln X^3}{\partial X_\nu}$.

nutzen, machen wir für die räumlichen Komponenten des Vierbeines folgenden naheliegenden Ansatz:

$$^{r}h = \lambda \cdot {}^{r}e + br\,({}^{r}e\,r) + c\,[{}^{r}e\,r], \quad {}^{4}h = isr. \tag{8}$$

Die Größen λ, b, c, s, sowie auch ${}^{4}h_{4} = i\mu$ sollen wieder nur von r abhängen; mit ${}^{r}e$ sind drei räumliche konstante Einheitsvektoren bezeichnet, die zueinander senkrecht, im übrigen aber willkürlich sind.

Unter Benutzung der Transformation $x_k' = u(r)\,x_k$ kann bekanntlich der metrische Tensor eines statischen kugelsymmetrischen Feldes in folgende Normalform gebracht werden:

$$g_{jk} = \gamma^2(r)\,\delta_{jk}, \quad -g_{44} = \alpha^2(r), \quad g_{k4} = 0. \tag{9}$$

Indem wir diese Transformation ausgeführt denken und also die Gültigkeit von (9) voraussetzen, können wir aus (2), (7) und (9) die Werte der noch unbestimmt gebliebenen zeitlichen Beinkomponenten ${}^{a}h_{4}$ berechnen:

$$^{s}h_{4} = \omega(r)\,({}^{s}e\,r); \quad \omega(\lambda + br^2) = s\mu \qquad ({}^{4}h_{4} = i\mu); \tag{8'}$$

dabei ergibt noch die Rechnung eine Beziehung zwischen den früher eingeführten Größen

$$2\lambda b + br^2 = s^2 + c^2. \tag{10}$$

Es bleiben also vier von den sechs Funktionen des Radiusvektors λ, μ, b, c, s, ω frei wählbar. Für $g_{\mu\nu}$ erhält man

$$g_{jk} = (\lambda^2 + c^2 r^2)\,\delta_{jk}, \quad -g_{44} = \mu^2 - \omega^2 r^2, \quad g_{k4} = 0. \tag{11}$$

Das Größensystem (8), (8') und (10) bildet den allgemeinsten statischen Ansatz für die Beinkomponente [in dem durch (9) definierten Koordinatensystem], der mit den Forderungen der Kugelsymmetrie überhaupt verträglich ist. Den Beweis dieser Behauptung siehe im Anhang am Ende der Arbeit.

Jetzt müssen die Einsteinschen Feldgleichungen in Betracht gezogen werden. Es ist leicht nachzurechnen, daß die Einsteinsche Forderung *

$$S^{\alpha}_{\beta\gamma} = 0 \quad (S^{\alpha}_{\beta\gamma} = \Gamma^{\alpha}_{\beta\gamma} + \Gamma^{\gamma}_{\alpha\beta} + \Gamma^{\beta}_{\gamma\alpha})$$

das Verschwinden der mit c bezeichneten Funktion bedingt **. Wir setzen demgemäß ***

$$c = 0$$

---

* A. Einstein, l. c. Gleichung (22).

** Es genügt sogar nur $\mathfrak{S}^{\alpha}_{\beta\gamma/\gamma} = 0$ vorauszusetzen; vgl. Einstein, l. c.

*** Das ist ein für das folgende sehr wesentlicher Punkt, denn bei der Lösung der approximativen linearen Feldgleichungen ist das Vorhandensein eines elektrischen Feldes gerade an die Bedingung $c \neq 0$ gebunden.

und führen folgende drei unabhängige Funktionen ein:

$$\lambda = \sqrt{g_{kk}}, \quad \alpha = \sqrt{-g_{44}} = \sqrt{\mu^2 - \omega^2 r^2}, \quad \xi = 1 + \frac{b r^2}{\lambda}. \tag{12}$$

Aus (8′) und (10) lassen sich sodann die ${}^{\sigma}h_i$ in ihrer Abhängigkeit von λ, α und ξ berechnen. Nimmt man an, daß die in (8) eingeführten Einheitsvektoren ${}^{\sigma}\boldsymbol{e}$ den räumlichen Koordinatenachsen parallel sind, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} {}^{\sigma}h_k &= \lambda\left(\delta_{\sigma k} + \frac{\xi - 1}{r^2} x_\sigma x_k\right), & {}^{\sigma}h_4 &= \alpha\sqrt{\xi^2 - 1}\,\frac{x_\sigma}{r}, \\ {}^{4}h_k &= i\lambda\sqrt{\xi^2 - 1}\,\frac{x_k}{r}, & {}^{4}h_4 &= i\alpha\xi. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Weiter erhält man aus (2) folgende Ausdrücke für den Tensor $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ und das Vierervektorpotential Φ_i:

$$\left.\begin{aligned} \Lambda^{j}_{kl} &= (x_k\delta_{jl} - x_l\delta_{jk})\left(\frac{\xi - 1}{r^2} - \frac{\lambda'}{r\lambda}\right), & \Lambda^{j}_{4k} &= \frac{\omega}{\lambda}\delta_{jk} + \frac{v}{\lambda^2 r} x_j x_k, \\ & & \Lambda^{4}_{jk} &= 0, \quad \Lambda^{4}_{4k} = \frac{\alpha'}{\alpha}\frac{x_k}{r} \end{aligned}\right\}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \Phi_k &= \Lambda^{\lambda}_{k\lambda} = \Omega x_k, & \Phi_4 &= \Lambda^{\lambda}_{4\lambda} = \frac{v r}{\lambda^2} + \frac{3\omega}{\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \omega &= \frac{\alpha}{r}\sqrt{\xi^2 - 1}, \quad v = \omega\lambda\left(\frac{\xi'}{\xi^2 - 1} - \frac{1}{r}\right), \\ \Omega &= \frac{1}{r}\left(\frac{2(\xi - 1)}{r} - \frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{2\lambda'}{\lambda}\right) \end{aligned}\right\}$$

gesetzt ist.

Indem man die Variation der Hamiltonfunktion vornimmt, läßt sich leicht zeigen, daß auch in diesem Falle der metrische Tensor die Form

$$g_{kk} = \left(1 + \frac{m}{2r}\right)^4, \quad g_{44} = -\left(\frac{1 - \frac{m}{2r}}{1 + \frac{m}{2r}}\right)^2$$

haben muß. Da uns aber in erster Linie das elektrische Feld der Partikel interessiert, so gehen wir unmittelbar zu den Maxwellschen Gleichungen über.

In der von Einstein (l. c.) gegebenen Form lauten diese Gleichungen

$$\frac{1}{h} D_\mu f^{\mu\alpha} = f^{\mu\alpha}_{;\mu} - f^{\mu\alpha}\Phi_\mu + f^{\mu\lambda}\Lambda^{\lambda}_{\alpha\mu} = 0; \tag{15}$$

$f^{\mu\alpha}$ ist der elektromagnetische Feldtensor. Es ist leicht nachzurechnen, daß in unserem Falle das magnetische Feld verschwindet ($f^{jk} = 0$) und

daß auch $f^{4k}_{;4}$ gleich Null ist. Gleichung (15) nimmt daher für $\alpha = k$ $(= 1, 2, 3)$ bzw. für $\alpha = 4$ folgende Form an:

$$-f^{4k}\Phi_4 + f^{j4}A^4_{\underline{k}j} + f^{4j}A^l_{\underline{k}4} = 0, \tag{16}$$

$$f^{j4}_{;j} - f^{j4}\Phi_j + f^{j4}A^4_{4j} = 0. \tag{16'}$$

Da die elektrische Feldstärke dem Radiusvektor parallel ist:

$$f^{4k} = Q(r)x_k,$$

so folgt aus (15) bei $Q \neq 0$

$$-x_k\Phi_4 + x_j(A^j_{\underline{k}4} - A^4_{\underline{k}j}) = 0.$$

Setzt man in diese Gleichung die oben berechneten Werte von Φ_4 und $A^\lambda_{\mu\nu}$ ein, so erhält man

$$vr + 2\omega\lambda = 0 \tag{17}$$

oder

$$\frac{\xi'}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{r} = 0.$$

Die Integration ergibt

$$\xi = \frac{1 + \frac{a}{r^2}}{1 - \frac{a}{r^2}}, \qquad a = \text{const.}$$

Nun läßt sich der Ausdruck (14) für Φ_4 unter Beachtung von (17) folgendermaßen umformen:

$$\Phi_4 = \frac{\omega}{\lambda} = \frac{\alpha}{\lambda r}\sqrt{\xi^2 - 1}.$$

Im Unendlichen müssen $\lambda = \sqrt{g_{kk}}$ und $\alpha = \sqrt{-g_{44}}$ gegen 1 streben und

$$\sqrt{\xi^2 - 1} = \frac{2r\sqrt{a}}{r^2 - a} \to \frac{\text{const}}{r};$$

somit verhält sich Φ_4 im Unendlichen wie $\frac{\text{const}}{r^2}$. Dieser asymptomische Wert von Φ_4 kann aber der Gleichung (16') nicht genügen, da sie ja bei $r \to \infty$ in die gewöhnliche Laplacesche Gleichung übergeht. Somit müssen $a = 0$, $\xi = 1$ und $\Phi_4 = 0$ sein, was uns wieder zu dem in § 2 betrachteten Falle bringt.

Es führen also die Einsteinschen Gleichungen

$$\mathfrak{S}^\alpha_{\beta\gamma|\gamma} = 0, \quad D_u \mathfrak{f}^{u\alpha} = 0$$

zu dem Schlusse, daß auch die allgemeine kugelsymmetrische statische Lösung der Feldgleichungen, bei der die ${}^0h_i$ die durch (8), (8') und (10) bestimmte Form haben, dem Felde eines ungeladenen Materieteilchens ($f^{\lambda\mu} = 0$) entspricht, so daß ein ruhendes geladenes Teilchen kein kugelsymmetrisches Feld haben kann.

§ 4. Über die Bewegungsgleichungen. Erst eine kurze Vorbereitung. Für die Hamiltonschen Ableitungen $\mathfrak{H}^{\mu\nu}$ der Wirkungsfunktion $\mathfrak{H}$ gilt die Identität (Einstein, l. c.)

$$D_\mu \mathfrak{H}^{\mu\alpha} = \mathfrak{H}^{\alpha\mu}_{/\mu} + \mathfrak{H}^{\mu\beta} \underline{A}^{\beta}_{\alpha\mu} \equiv 0. \tag{18}$$

Unter Berücksichtigung der Relationen *

$$\begin{Bmatrix} \lambda \\ \mu\lambda \end{Bmatrix} = A^{\lambda}_{\mu\nu} - \frac{1}{2} A^{\lambda}_{\mu\nu} + \frac{1}{2} (\underline{A}^{\mu}_{\lambda\nu} + \underline{A}^{\nu}_{\lambda\mu}) \tag{19}$$

läßt sich der divergenzartige Operator D_μ folgendermaßen umformen:

$$\frac{1}{h} D_\mu \mathfrak{H}^{\mu\alpha} = \nabla_\mu G^{\mu\alpha} + \frac{1}{2} G^{\mu\sigma} A^{\alpha}_{\mu\sigma} + \frac{1}{2} G^{\mu\sigma} (\underline{A}^{\sigma}_{\alpha\mu} - \underline{A}^{\mu}_{\alpha\sigma}), \tag{20}$$

wo $\nabla_\mu G^{\mu\alpha}$ die gewöhnliche Divergenz des Tensors $G^{\mu\alpha}$ im Riemannschen Sinne bezeichnet. Da $G^{\mu\alpha}$ ein symmetrischer Tensor ist, so verschwinden die zwei letzten Glieder von (20). Somit vereinfacht sich die Identität (18) zu

$$\nabla_\mu G^{\mu\alpha} = \frac{\partial G^{\mu\alpha}}{\partial x^\mu} + \begin{Bmatrix} \alpha \\ \nu\mu \end{Bmatrix} G^{\mu\nu} + \begin{Bmatrix} \mu \\ \nu\mu \end{Bmatrix} G^{\nu\alpha} \equiv 0. \tag{18'}$$

Nun ist der Tensor $G^{\mu\nu}$ im Vakuum gleich Null. Es liegt nahe, in Analogie mit der klassischen Theorie anzunehmen, daß bei Anwesenheit der Materie $G^{\mu\nu}$ dem Materietensor $T^{\mu\nu}$ proportional zu setzen ist:

$$G^{\mu\nu} = T^{\mu\nu}, \tag{21}$$

wobei $T^{\mu\nu}$ durch

$$T^{\mu\nu} = \varrho \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} \tag{22}$$

definiert ist (ϱ ist die Dichte und $\frac{dx^\mu}{ds}$ die Geschwindigkeit der Materie).

Ob die Gleichungen (21) und besonders (22), die den entsprechenden Gleichungen der klassischen Theorie nachgebildet sind **, auch in der

* Vgl. z. B. R. Weitzenböck, Berl. Ber. 1928, S. 466, Gleichung (13). R. Weitzenböck benutzt eine andere Definition der $A^{\lambda}_{\mu\nu}$, daher der Unterschied in den Koeffizienten.

** In der klassischen Theorie ist der divergenzfreie Tensor $G^{\mu\nu}$ durch $G^{\mu\nu} = R^{\mu\nu} - \frac{1}{2} g^{\mu\nu} R$ definiert.

neuen Theorie gelten, kann bezweifelt werden. Es tritt insbesondere in der klassischen Theorie auf der rechten Seite von (21) noch ein Zusatzglied auf, das der Energieimpulsdichte des elektromagnetischen Feldes gleich ist. Aber in einer einheitlichen Feldtheorie, in der ja das elektromagnetische Feld von dem Gravitationsfeld gar nicht scharf getrennt werden kann, scheint eine besondere Einführung eines solchen Zusatzgliedes nicht berechtigt zu sein.

Aus (18′) und (21) folgt, daß der Materietensor $T^{\mu\nu}$ im Riemannschen Sinne divergenzfrei ist. Betrachtet man nun den Fall, daß die Materiedichte ϱ an der Oberfläche eines dünnen Weltrohres verschwindet, wendet dann den Divergenzsatz an und geht endlich zum Limes einer unendlich dünnen Weltröhre über (materieller Punkt von einer infinitesimalen Masse), so ergibt sich bekanntlich unter Berücksichtigung von (22)*, daß die Achse jener Weltröhre eine (kürzeste) geodätische Linie

$$\frac{d^2x^\lambda}{ds^2} + \left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} \frac{dx^\mu}{ds}\frac{dx^\nu}{ds} = 0 \tag{23}$$

sein muß.

Somit führen die Annahmen (21) und (22) zu einer Bewegungsgleichung, bei der die auf einen geladenen Massenpunkt wirkende Lorentzkraft gar nicht berücksichtigt wird.

Es sei noch bemerkt, daß auch die Gleichungen der geradesten geodätischen Linie

$$\frac{d^2x^\lambda}{ds^2} + \Delta^\lambda_{\mu\nu}\frac{dx^\mu}{ds}\frac{dx^\nu}{ds} = 0 \tag{24}$$

nicht den Bewegungsgleichungen eines Massenpunktes entsprechen kann. Denn es gilt in einem zeitunabhängigen Felde

$$\Delta^\lambda_{\mu 4} = {}_0h^\lambda \frac{\partial h_\mu}{\partial x^4} = 0 \qquad (x^4 = ct). \tag{25}$$

Wären also die Bewegungsgleichungen mit (24) identisch, so müßte die Beschleunigung eines ruhenden Massenpunktes $\left(\frac{dx^k}{ds} = 0,\ \frac{dx^4}{ds} = 1\right)$ in einem zeitunabhängigen Felde gleich Null sein.

Anhang.

Beweis, daß der durch (8), (8′) und (10) bestimmte Ansatz für die Beinkomponente ${}^0h_\lambda$ der allgemeinste kugelsymmetrische Ansatz ist.

* Vgl. z. B. A. S. Eddington, Math. Theory of Relativity 1923, § 56.

Das Feld der Vierbeine ${}^{\sigma}h_{\lambda}$ kann durch Angabe der Tensoren $g_{\mu\nu}$ und $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ bestimmt werden. Denn aus $g_{\mu\nu}$ berechnen sich die Christoffelschen Dreiindizessymbole $\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\}$ und durch $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ und $\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\}$ sind die $\Delta^{\lambda}_{\mu\nu}$ gemäß (19) eindeutig bestimmt. Kennt man aber die $\Delta^{\lambda}_{\mu\nu}$, so kann man das in einem beliebigen Weltpunkt vorgegebene Vierbein unter Erhaltung des Fernparallelismus in einen beliebigen anderen Weltpunkt verschieben, also die ${}^{\sigma}h_{\lambda}$ in Funktionen der Koordinaten ermitteln.

Wir benutzen wieder das durch (9) definierte isotrope Koordinatensystem, was keine Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet. $\gamma = \sqrt{g_{kk}}$ und $\alpha = \sqrt{-g_{44}}$ sind willkürliche Funktionen des Radiusvektors r. Der kovariante Tensor dritten Ranges $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ spaltet sich in einem statischen Felde in folgende unabhängige dreidimensionale Bestandteile: einen Tensor ersten Ranges $\Lambda^{4}_{4k} = -\Lambda^{4}_{k4}$; zwei Tensoren zweiten Ranges Λ^{4}_{jk} und $\Lambda^{j}_{4k} = -\Lambda^{j}_{k4}$, und einen Tensor dritten Ranges Λ^{j}_{kl}. Berücksichtigt man die Antisymmetrie von $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ hinsichtlich der unteren Indizes, so läßt sich leicht zeigen, daß der allgemeinste kugelsymmetrische Ansatz für diese Bestandteile des Tensors $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ folgendermaßen lautet:

$$\left.\begin{aligned} &\Lambda^{4}_{4k} = A x_k, \quad \Lambda^{j}_{4k} = B \varepsilon_{jkl} x_l + C \delta_{jk} + D x_j x_k, \quad \Lambda^{4}_{jk} = E \varepsilon_{jkl} x_l, \\ &\Lambda^{j}_{kl} = L x_j \varepsilon_{kln} x_n + N(x_k \delta_{jl} - x_l \delta_{jk}) + P \varepsilon_{jkl}{}^{*}, \end{aligned}\right\} \quad (26)$$

wo über alle zweimal vorkommenden Indizes zu summieren ist. Die Größen A, B, C usw. sind willkürliche Funktionen von r, und ε_{jkl} ist der vollständige räumliche antisymmetrische Tensor ($\varepsilon_{jkl} = 0$, wenn nicht alle drei Indizes j, k, l verschieden sind, sonst $\varepsilon_{jkl} = \pm 1$, je nachdem die Zahlenfolge j, k, l aus 1, 2, 3 durch eine gerade oder ungerade Permutation entsteht).

Berechnet man nun $\left\{ \begin{matrix} \lambda \\ \mu\nu \end{matrix} \right\}$ in Funktionen von γ und α und sodann unter Berücksichtigung von (19), (25) und (27) die $\Delta^{\lambda}_{\mu\nu}$, so erhält man erstens zwei Relationen zwischen den zehn Größen γ, α, A, B, C usw.:

$$E = -2B, \quad A = -\frac{\alpha\alpha'}{r}, \quad (28)$$

---

* Man könnte geneigt sein, in den Ausdruck für Λ^{j}_{kl} noch ein Glied von der Form $M(x_k \varepsilon_{jln} - x_l \varepsilon_{jkn}) x_n$ einzuführen. Das ist aber überflüssig, denn es gilt die Identität

$$(x_k \varepsilon_{jln} - x_l \varepsilon_{jkn}) x_n = x_j \varepsilon_{kln} x_n - r^2 \varepsilon_{jkl}. \quad (27)$$

und zweitens folgende Ausdrücke für die $\Delta^{\lambda}_{\mu\nu}$:

$$\left.\begin{aligned} &\Delta^4_{4k} = \frac{\alpha'}{r\alpha} x_k; \quad \frac{\alpha}{\gamma}\Delta^4_{jk} = \frac{\gamma}{\alpha}\Delta^j_{4k} = U\varepsilon_{jkl}x_l + V\delta_{jk} + Wx_jx_k, \\ &\Delta^j_{kl} = Q\varepsilon_{jkl} + Rx_l\varepsilon_{kjn}x_n + S(x_k\delta_{jl} - x_j\delta_{kl}) + \frac{\gamma'}{r\gamma}x_l\delta_{jk}, \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

wo

$$Q = \frac{1}{2\gamma^2}(P + hr^2), \quad R = \frac{1}{\gamma^2}L, \quad S = \frac{1}{\gamma^2}N + \frac{\gamma'}{r\gamma},$$

$$U = \frac{1}{\alpha\gamma}B, \qquad V = \frac{1}{\alpha\gamma}C, \quad W = \frac{1}{\alpha\gamma}D$$

gesetzt ist.

Nun ziehen wir die Tatsache in Rechnung, daß der aus den $\Delta^{\lambda}_{\mu\nu}$ gebildete Riemannsche Krümmungstensor verschwinden muß:

$$\Delta^{\lambda}_{\mu\nu,\varrho} - \Delta^{\lambda}_{\mu\varrho,\nu} + \Delta^{\lambda}_{\sigma\varrho}\Delta^{\sigma}_{\mu\nu} - \Delta^{\lambda}_{\sigma\nu}\Delta^{\sigma}_{\mu\varrho} = 0.$$

Indem man in diese Gleichung die Ausdrücke (29) einsetzt, erhält man folgende Relationen, denen die oben eingeführten Funktionen genügen müssen:

$$U(Sr^2 + 1) + VQ = 0, \quad Q^2 + S(2 + Sr^2) - V^2 - U^2r^2 = 0,$$

$$U(Q - Rr^2) + VS + W(Sr^2 + 1) - \frac{1}{r}V' = 0,$$

$$2US + VR - WQ - \frac{1}{r}U' = 0,$$

$$U(V + Wr^2) - SQ + R(Sr^2 + 1) + \frac{1}{r}Q' = 0,$$

$$U^2 - VW - RQ - S^2 + \frac{1}{r}S' = 0.$$

Wie leicht nachzurechnen ist, sind vier von diesen sechs Relationen voneinander unabhängig, erlauben also, vier von den sechs in ihnen vorkommenden Größen in Funktionen der übrigen zwei (und ihrer Ableitungen) auszudrücken. Wenn man z. B. $U \neq 0$ und $V \neq 0$ annimmt*, so erhält man leicht

$$Sr^2 = V\eta - 1, \quad Q = -U\eta, \quad Wr^2 = r\xi' + \frac{1}{\eta} - V,$$

$$Rr^2 = U\left(\frac{1}{V} - \eta + \frac{rU'}{U} - \frac{r\xi'}{\xi}\right),$$

wo

$$\xi^2 = U^2 + V^2r^2 \quad \text{und} \quad \eta = \frac{\sqrt{1 + r^2\xi^2}}{\xi}$$

gesetzt ist.

* Das Verschwinden einer oder beider von diesen Funktionen ändert an dem Endresultat nichts.

Somit bleiben in dem allgemeinen kugelsymmetrischen Ansatz für $g_{\mu\nu}$ und $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ nur vier Funktionen unabhängig, z. B. α, γ, U und V. Man könnte nun die Integration vornehmen, um die den angegebenen Werten von $g_{\mu\nu}$ und $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ entsprechende Beinkomponente ${}^{a}h_{\lambda}$ zu bestimmen. Das ist aber überflüssig, denn unser Ansatz (8), (8') und (10) enthält gerade vier willkürliche Funktionen von r, und die aus ihm berechneten $g_{\mu\nu}$ und $\Lambda^{\lambda}_{\mu\nu}$ genügen allen angegebenen Relationen. Damit ist bewiesen, daß unser Ansatz der allgemeinste kugelsymmetrische Ansatz ist.

Moskau, Institut der Theor. Physik der ersten Staatsuniversität.

Emissionslinien als Begleiter von Absorptionslinien in Sternspektren.

Von W. H. McCrea in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. Eingegangen am 11. Juli 1929.)

Es wird untersucht, ob sich ein von Franck diskutierter Effekt der wiederholten Lichtstreuung in Sternatmosphären wirklich beobachten läßt. In § 3 werden numerische Abschätzungen der Größen gemacht, die sich in der Entwicklung der Theorie von Orthmann und Pringsheim finden. Mit diesen Abschätzungen ergibt sich, daß die uns bekannten Dimensionen der Sterne nicht ausreichen, um einen beobachtbaren Effekt dieser Art hervorzubringen (§ 4). Die von Franck zitierte Erscheinung der Emissionslinien als Begleiter von Absorptionslinien läßt sich einfach durch Gasbewegung erklären (§ 5).

§ 1. Vor einiger Zeit ist von J. Franck* bemerkt worden, daß die Frequenz eines Lichtquants, das von einem ruhenden Atom gestreut wird, infolge einer Art „Comptoneffekt“ eine kleine Verminderung erleidet, wenn seine Frequenz in der Nähe einer der Spektrallinien ν_0 des streuenden Atoms liegt. Diese Frequenzänderung addiert sich im allgemeinen Falle zu dem gewöhnlichen Dopplereffekt. Sie ist von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-5} Å und daher im Laboratorium nicht zu messen. Franck meinte aber, daß in den verdünnten äußeren Schichten der Sterne der Prozeß sich sehr oft wiederholen könne, ohne Störung durch Zusammenstöße, und daß auf diese Weise Energie von ν_0 nach einer benachbarten geringeren Frequenz übertragen werden könne. Er zeigte, daß dadurch das Auftreten von Absorptionslinien verständlich wird in Fällen, wo echte Absorption unmöglich wäre, und daß man damit auch die in gewissen Sternspektren beobachtete Erscheinung von Absorptionslinien mit Emissionsrändern an der langwelligen Seite möglicherweise erklären könne.

Orthmann und Pringsheim** haben dann in Erweiterung der Gedanken Francks noch die Bedeutung der Linienbreiten für dieses Phänomen diskutiert und auch die Diffusion der Lichtquanten durch das Gas mit in Betracht gezogen.

Keiner von diesen Verfassern hat aber die Theorie für wirkliche stellare Verhältnisse quantitativ geprüft. Dies zu tun ist der Hauptzweck der folgenden Ausführungen. Es war zu untersuchen, ob die Astronomie den Nachweis dieses Effektes der Strahlungstheorie ermöglicht. Da über-

---

* J. Franck, Die Naturwissenschaften **15**, 236, 1927.

** W. Orthmann und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **53**, 367, 1929; W. Orthmann, ZS. f. Phys. **54**, 767, 1929.

dies die Theorie der Linienform heute ein ganz wesentliches Problem der Astrophysik ist, erscheint es notwendig, jeden Faktor zu untersuchen, der einen Einfluß darauf haben kann.

Zunächst möge durch eine etwas andere Darstellung der Grundbegriffe noch einmal gezeigt werden, warum der Effekt überhaupt bei Sternen auftreten könnte. Betrachten wir ein Atom, auf das eine ebene monochromatische Lichtwelle der Frequenz ν nahe ν_0 auffällt. Bei einer klassischen Beschreibung beschleunigt der Lichtdruck das Atom in Richtung der Strahlung. Die Frequenz der Strahlung scheint daher, von dem bewegten Atom aus gesehen, stets abzunehmen, d. h. sie wird stets eine kleinere Schwingungsfrequenz als ν in dem Atom anregen. Diese Schwingung erzeugt eine sekundäre, gestreute Welle, deren Frequenz einem ruhenden Beobachter kleiner erscheint als die der primären Welle in allen Richtungen außer der der primären Welle. Ein derartiger „Comptoneffekt" hängt also von dem Strahlungsdruck ab und kann thermodynamisches Gleichgewicht, bei dem infolge der gleichen und entgegengesetzten Strahlungsströme in allen Richtungen kein einseitig gerichteter Druck auf einzelne Atome auftritt, nicht stören. Diese Bedingungen sind aber in einem Stern nicht erfüllt, da stets ein gewisser Nettostrom der Strahlung nach außen vorhanden ist. Die wesentliche Bedingung für das Auftreten der Franckschen Erscheinung ist also, daß der Druck dieser Strahlung nicht vollkommen (durch Gravitation, Gasdruck usw.) kompensiert wird, sondern eine resultierende, radial nach außen gerichtete Komponente hat.

In Sternen können die Atome in verschiedenen Anregungs- und Ionisationszuständen existieren. Das Gleichgewicht zwischen Gravitation, Gasdruck und Strahlungsdruck wird nur für einen gewissen mittleren Zustand bestehen, nicht aber für alle einzelnen Vorgänge. Daher wird im Falle eines bestimmten Zustandes im allgemeinen in der Tat eine einseitig gerichtete Resultante des Strahlungsdruckes vorhanden sein, so daß der betrachtete elementare Prozeß in Sternen stattfindet. Wir sind daher berechtigt, die theoretischen Ergebnisse von Orthmann und Pringsheim anzuwenden, um numerische Abschätzungen zu machen. Dabei ist zu bemerken, daß wir von vornherein einen größeren Effekt bei Linien der angeregten Atome erwarten dürfen, weil der Lichtdruck auf jedes dieser Atome für sich bedeutend sein könnte, ohne viel zu dem mittleren Druck beizutragen.

Aus allgemeinen wellentheoretischen Betrachtungen folgt ohne weiteres das Resultat von Orthmann und Pringsheim, daß, wenn die

Linienbreite lediglich durch den Dopplereffekt bedingt ist, die hier betrachtete Art Frequenzverschiebung nicht anhäufend sein kann. Denn in diesem Falle kann das einfallende monochromatische Licht das Atom nicht beschleunigen, da das Atom aufhört zu absorbieren, sobald die Geschwindigkeit sich ändert. Man muß sich klarmachen, daß, während der Dopplereffekt von der Geschwindigkeit des Atoms abhängt, für diesen „Comptoneffekt" die Beschleunigung maßgebend ist.

§ 2. Anregungs- und Ionisationsgrad in Sternatmosphären. Vorausgesetzt sei, daß der zentrale Stern wie ein schwarzer Körper der Temperatur T ausstrahlt. Betrachten wir einen Punkt, in dem die Intensität der Strahlung, entsprechend der Entfernung vom Zentrum, im Verhältnis $1:\delta$ vermindert ist ($\delta > 1$), dann haben wir die folgenden genäherten Verhältnisse:

a) Es sei n_1, n_2 die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter im ersten bzw. zweiten Quantenzustand. Bei Wasserstoff ist $n_2 : n_1$ genähert gleich dem δ^{-1} fachen des Wertes bei thermodynamischem Gleichgewicht. Dies läßt sich für die Temperaturen, die wir brauchen (etwa bis 20000°), durch eine vom Verfasser früher gegebene Methode zeigen*.

b) Die später zu betrachtenden Atmosphären sind sehr verdünnt. Also dürfen wir einige der Ergebnisse Eddingtons** für interstellare Materie übernehmen. Insbesondere muß die Temperatur der Atombewegung in der gesamten Atmosphäre annähernd konstant und ungefähr gleich T sein.

c) Wir übernehmen weiterhin Eddingtons Abschätzung des Ionisationsgrades in folgender Form. Zunächst sei nur ein Element vorhanden. n_1 sei die Zahl normaler Atome pro Kubikzentimeter, $N_+ = N_-$ die Zahl Ionen bzw. Elektronen. Die Zahl der pro Sekunde gebildeten Atome ist $N_+ N_- \vartheta(T)$, wo $\vartheta(T)$ dieselbe Funktion von T wie bei thermodynamischem Gleichgewicht ist. Die Zahl der pro Sekunde ionisierten Atome ist $\delta^{-1} n_1 \varphi(T)$, wo $\varphi(T)$ wieder dasselbe wie bei thermodynamischem Gleichgewicht ist. Indem wir diese Beträge vergleichen, finden wir

$$\frac{n_1}{N_+ N_-} = \delta \psi(T), \tag{1}$$

wo $\psi(T) = \dfrac{\vartheta(T)}{\varphi(T)}$ sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht berechnet.

---

* W. H. Mc Crea, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 506, 1928.

** A. S. Eddington, Internal Constitution of the Stars 1926, S. 382; Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 438, 1926.

Es kommen zwei einfache Fälle vor: α) Hohe Ionisation. Hier ist $N_+ = N_- \simeq$ der Gesamtzahl n vorhandener Atome; also, bei gegebenem n, $n_1 \propto \delta$. β). Kleine Ionisation. Hier ist $n_1 \backsimeq n$; also, bei gegebenem n, $N_+ = N_- \propto \delta^{-1/2}$.

d) Nun haben wir schon gesehen, daß $\frac{n_1}{n_2} \propto \delta$, erhalten also in den beiden Fällen:

$$\alpha)\ \frac{N_+}{n_2} = \frac{N_+}{n_1} \cdot \frac{n_1}{n_2} = \text{const}, \qquad \beta)\ \frac{N_+}{n_2} = \frac{N_+}{n_1} \cdot \frac{n_1}{n_2} \propto \delta^{1/2}. \tag{2}$$

Bei konstanter Dichte wächst also N_+/n_2 wie $\delta^{1/2}$, wenn die Ionisation für $\delta = 1$ klein ist; ist dagegen die Ionisation für $\delta = 1$ groß, so bleibt N_+/n_2 konstant, bis die Ionisation klein genug ist, um dann wieder wie $\delta^{1/2}$ anzuwachsen.

Die Dichte nimmt im allgemeinen nach außen hin ab, würde also dazu beitragen, N_+/n_2 zu vergrößern. Es genügt jedoch für unseren Zweck zu wissen, daß in Sternatmosphären diese Größe nie kleiner ist als ihr Wert an der Oberfläche.

e) Bei hoch bleibender Ionisation gelten in einer Mischung dieselben Ergebnisse wie für ein einzelnes Element.

Die Resultate dieses Abschnittes gelten natürlich nur annäherungsweise.

§ 3. Abschätzung der Dimensionen der Atmosphäre. Betrachten wir eine Spektrallinie mit dem Zentrum ν_0, erzeugt durch Übergänge zwischen einem unteren Niveau l und einem oberen l' eines Atoms des Typus α. Vorausgesetzt sei, nach Orthmann und Pringsheim, daß jeder Streuakt eine Frequenzabnahme $\delta\nu$ ergibt. Dann entspricht $\delta\nu$ einer Wellenlängenzunahme

$$\delta\lambda = \frac{h}{mc}, \tag{3}$$

entsprechend der Rechnung Francks (l. c.). Hier ist m die Masse eines α-Atoms, und h, c haben ihre gewöhnliche Bedeutung.

Zunächst nehmen wir denselben Fall an wie die zitierten Verfasser, nämlich den eines Gases gleichmäßiger Dichte und Zusammensetzung. Es seien n_l, $n_{l'}$ die Zahlen der Atome pro Kubikzentimeter in den Zuständen l, l'. Weiter sei N die Gesamtzahl vorhandener Teilchen pro Kubikzentimeter mit der mittleren Masse M. Ihre Bewegung ist durch die Temperatur T charakterisiert (§ 2, b). Weiter nennen wir σ den mittleren Wert der Summe

der Radien des l'-Atoms und des stoßenden Teilchens und wählen für die Radien die für unelastische Zusammenstöße mit l'-Atomen. Nach der allgemeinen Gastheorie wird also jedes l'-Atom eine Zahl x solcher Stöße pro Sekunde erfahren, wo

$$x = 2 N \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k T}{M}}. \tag{4}$$

k ist die Gaskonstante, M und σ sind passend gewählte Mittelwerte.

Den Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten des Überganges $l' \to l$ nennen wir $A^l_{l'}$. Abgesehen also von anderen Strahlungsübergängen aus dem Zustand l' ist $A^l_{l'}/(A^l_{l'} + x)$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein l'-Atom ausstrahlt, bevor es einen unelastischen Zusammenstoß erleidet. Dies können wir aber als $\left(1 - \frac{x}{A^l_{l'}}\right)$ schreiben, da x klein gegen $A^l_{l'}$ sein muß.

Sollen $z\,(\gg 1)$ Streuakte nacheinander erfolgen können, ohne daß ein unelastischer Stoß eintritt, d. h. wollen wir eine Frequenzverschiebung $z \cdot \delta\nu$ erreichen, so muß die Gesamtwahrscheinlichkeit $\left(1 - \frac{x}{A^l_{l'}}\right)^z$ von der Größenordnung der Einheit sein. Das heißt

$$\left(1 - \frac{x}{A^l_{l'}}\right)^z = 1 - \frac{1}{a}, \quad a > 1.$$

Dies bedeutet

$$1 - \frac{x}{A^l_{l'}} = 1 - \frac{1}{a' z} \tag{5}$$

wo a' ungefähr gleich a ist. Infolgedessen muß x hinreichend klein gegen $A^l_{l'}/z$ sein. Dies ergibt eine obere Grenze für den Wert von N.

Um die Berechnung von Orthmann und Pringsheim zu benutzen, müssen wir die freie Weglänge eines ν_0-Lichtquants berechnen. Nach diesen Verfassern nehmen wir den Atomstreuungskoeffizienten $s(\nu)$ in der durch Strahlungsdämpfung nach der klassischen Theorie gegebenen Form an, also*

$$s(\nu) = \frac{C}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu}\right)^2}. \tag{6}$$

* W. Orthmann und P. Pringsheim, l. c. S. 374.

Ist $1/\gamma$ die klassische Abklingungszeit, die wir gleich dem quantentheoretischen Wert $1/A_l^l$ voraussetzen wollen, so haben wir*

$$\Delta\nu = \frac{\gamma}{4\pi} = \frac{A_l^l}{4\pi}. \tag{7}$$

Um die Konstante C festzustellen, benutzen wir die Bedingung, daß die Gesamtabsorption gleich dem durch den Einsteinschen Koeffizienten gegebenen Wert sei. Also**

$$\int s(\nu)\,d\nu = \frac{c^2}{8\pi\nu_0^2}\,\frac{q_r}{q_l}\,A_l^l, \tag{8}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit ist und q_l, q_r die Gewichte der betreffenden Zustände sind. Nur Frequenzen ganz nahe ν_0 tragen wesentlich zu dem Integral in (8) bei. Aus (6), (7) und (8) finden wir also

$$\int s(\nu)\,d\nu = \pi C\Delta\nu \quad \text{und daher} \quad C = \frac{c^2}{2\pi\nu_0^2}\,\frac{q_r}{q_l}, \tag{9}$$

und selbstverständlich $\sigma(\nu_0) = C$.

Von dem an einer bestimmten Stelle im Gase emittierten Lichte der Frequenz ν_0 wird daher ein Teil $e^{-Cn_l y}$ eine Entfernung y ohne Reabsorption erreichen. Aus dem Vergleich mit der bekannten Methode von Tait*** ergibt sich, daß $1/Cn_l$ als die freie Weglänge eines ν_0-Quants, also das l_0 von Orthmann und Pringsheim, zu betrachten ist. So dürfen wir schreiben:

$$l_0 = \frac{1}{Cn_l}. \tag{10}$$

Endlich übernehmen wir das Resultat von Orthmann und Pringsheim, daß die Gashülle, um eine Frequenzverschiebung $\varepsilon.\delta\nu$ hervorzubringen, einen Radius der Größenordnung D haben muß****:

$$D = l_0\left(\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\right)^3 \frac{\varepsilon^2\sqrt{\varepsilon}}{3}. \tag{11}$$

Nun sind wir imstande, die Werte von D zu diskutieren.

---

* Siehe z. B. W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, S. 70, 1926. Um die Größenordnung zu zeigen, geben wir die Werte: 1. Lymanlinie, $A_2^1 = 4{,}7 \cdot 10^8$ (Quantenmechanik), $\Delta\lambda$ [entsprechend Gleichung (7)] $= 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Å; 1. Balmerlinie, $A_3^2 = 0{,}44 \cdot 10^8$, $\Delta\lambda = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ Å. Orthmann und Pringsheim zitieren für die Hg-Linie λ 2537 einen (anscheinend experimentellen) Wert $\Delta\lambda \cong 5 \cdot 10^{-5}$ Å.

** E. A. Milne, Monthl. Not. **86**, 16, 1925.

*** Siehe z. B. J. H. Jeans, Dynamical Theory of Gases, 1925, S. 257.

**** Abgesehen von Schwierigkeiten wegen des Dopplereffektes (siehe die zitierten Arbeiten). Da wir aber in erster Linie nur eine untere Grenze für D brauchen, ist es nicht nötig, diesen Effekt zu berücksichtigen.

§ 4. Numerische Werte. Wasserstoff. Wir fragen zunächst, ob die Beobachtungen von Curtiss* über die Balmerlinien durch diesen Effekt erklärt werden können.

Bei Wasserstoff ist $\delta\lambda = 1{,}31 \cdot 10^{-5}$ Å. Nun ist die von Curtiss beobachtete Verschiebung ungefähr 5 bis 10 Å. Infolgedessen setzen wir $\varepsilon = 4 \cdot 10^5$, entsprechend fast gerade 5 Å. Wir werden die erste Balmerlinie betrachten**, d.h. $\nu_0 = 0{,}139\, Rc$ (R die Rydbergsche Konstante), $l = 2$ und $l' = 3$. Wir haben*** $A_3^2 = 0{,}44 \cdot 10^8$. So ist $\frac{A_3^2}{\varepsilon} = 110$, und die Größe x soll dagegen klein sein [Gleichung (5)]. In (4) dürfen wir M den Wasserstoffwert geben und $T = 10000^0$ als typisch für eine Sternatmosphäre setzen. Der Radius der kreisförmigen Bohrschen Bahn im Quantenzustand 3 ist ungefähr $5 \cdot 10^{-8}$ cm. Es ist zu erwarten, daß ein Zusammenstoß, der ein anderes Teilchen bis auf diesen Abstand an den Atomkern heranbringt, die Bahn zerstört. Deshalb dürften wir kaum zu hoch greifen, wenn wir $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$ cm annehmen.

Mit diesen Beträgen finden wir aus (4), daß N hinreichend klein gegen $1{,}3 \cdot 10^{10}$, d. h. $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Atm. bei 10000^0, sein soll. Aus (9) folgt $C = 1{,}54 \cdot 10^{-9}$. Wenn wir noch $\frac{n_2}{N} = \frac{1}{k}$ setzen, so folgt aus (10)

$$l_0 > 0{,}048\, k, \tag{12}$$

und daher aus (11) für den Radius D die Abschätzung

$$D > 11 \cdot 10^{10}\, k \text{ cm}. \tag{13}$$

Zum Vergleich sei bemerkt, daß der Sonnenradius $a = 6{,}95 \cdot 10^{10}$ cm ist.

Im günstigsten Falle reinen Wasserstoffs ist k nach den Überlegungen des § 2 sehr groß. Wir berechnen zuerst die Werte von $k' = \frac{n_1}{n_2}$ und $k'' = \frac{N_+}{n_2}$ im thermodynamischen Gleichgewicht mit $n = 10^{10}$ bei drei verschiedenen Temperaturen und geben die Resultate in Tabelle 1. [Es ist zu bemerken, daß die Ergebnisse (12) und (13) empfindlich gegen Änderungen der Temperatur nur wegen des Faktors k sind. Infolgedessen

---

* R. H. Curtiss, Publications of Observatory of Univ. Michigan **3**, 22, 1923.

** Die Formel (11) gilt eigentlich nur für eine Resonanzlinie. Für andere Linien werden die Verhältnisse aber nur noch ungünstiger hinsichtlich des Zustandekommens des Effektes, so daß wir eine richtige untere Grenze für D finden, wenn wir (11) auf eine Balmerlinie anwenden.

*** Rohe A-Werte für Wasserstoff sind in Mc Crea, Proc. Cambridge Phil. Soc., l. c. gegeben. Besser ist F. G. Slack, Phys. Rev. **31**, 527, 1928.

Tabelle 1.

Temperatur T	Wasserstoff (thermodynamisches Gleichgewicht) $n = 10^{10}$			Ionisiertes Calcium, Ca^+ $n = 10^{10}$
	$k' = \frac{n_1}{n_2}$	$k'' = \frac{N_+}{n_2}$	$\frac{N_+}{n_1}$	$\frac{N_+}{n_1}$
5000°	$4{,}2 \cdot 10^9$	$1{,}9 \cdot 10^8$	0,045	0,39
10000	$3{,}2 \cdot 10^4$	$1{,}2 \cdot 10^9$	$3{,}7 \cdot 10^4$	$2{,}7 \cdot 10^5$
20000	$9{,}0 \cdot 10$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	$2{,}7 \cdot 10^8$	$7{,}4 \cdot 10^8$

ist es nicht nötig, die anderen Teile für verschiedene Temperaturen auszurechnen.]

Nach den Überlegungen des § 2, besonders Gleichung (2), wissen wir aber, daß die Größen k', k'' nie kleiner sein können als die in der Tabelle gegebenen Werte. Selbstverständlich ist stets mit großer Annäherung $k = \max(k', 2k'')$, weil entweder $N \cong n_1$ oder $N \cong 2N_+$, je nach dem Ionisationsgrad. Dies bedeutet, daß in jedem Falle bei diesem Modell mit gleichmäßiger Dichte der Radius über 10^9 Sonnenradien oder $4{,}6 \cdot 10^6$ astronomische Einheiten sein muß.

Wir kennen bisher kein solches System im Raume, und es gibt Gründe für die Annahme, daß solche Systeme überhaupt nicht existieren. Denn selbst wenn der Radius nur gleich $10^6\,a$ wäre, so wäre die Gesamtmasse der Atmosphäre schon über 10^4 Sonnenmassen. Da eine solche Atmosphäre zudem nur einen kleinen Teil der Sternmasse bilden kann, müßte die Gesamtmasse von der Größenordnung 10^6 sein. Wir sehen bei dem heutigen Stande der Theorie keine Möglichkeit, einen solchen Stern im Gleichgewicht zu halten*.

Um den Effekt überhaupt zu zeigen, muß das betreffende System als eine punktförmige Lichtquelle beobachtet werden**. Es genügt daher im allgemeinen nicht, einen Stern anzunehmen, der sich durch einen Nebel bewegt, ganz abgesehen davon, daß sich auch zu große Dimensionen für den Nebel ergäben, selbst wenn er weit genug wäre und günstig liegende Sterne enthielte, um die andere Bedingung zu erfüllen.

Zwei Nebenpunkte sind noch kurz zu betrachten.

Erstens weiß man bereits, daß in Sternphotosphären der angeregte Teil der Wasserstoffatome viel größer ist, als nach der Boltzmannschen

* A. S. Eddington, Internal Constitution of the Stars, 1926, S. 85.
** J. Franck, l. c.

Formel berechnet wird*. Es ist schwer zu glauben, daß etwas Ähnliches in den verdünnten äußersten Atmosphärenschichten stattfinden könnte. Jedenfalls sind unsere Überlegungen über die Größenordnung $10^6\,a$ für den Radius wohl noch sicher anwendbar.

Zweitens kann, wenn in irgend einem Bereich N etwa zehnmal so groß ist wie der oben angenommene Wert, nur ein Zehntel der Frequenzverschiebung in diesem Bereich stattfinden (wegen des Einflusses der häufigeren Stöße). Wenn aber die Dichte variiert, wird der größte Teil der Verschiebung in Bereichen erzeugt, in denen N gleich oder kleiner als der obige Wert ist. In diesem Falle kommen wir daher auf einen noch größeren D-Wert.

Wir schließen, daß es überhaupt keine stellaren Verhältnisse gibt, die bei den Balmerlinien diesen Effekt zeigen könnten. Die von Curtiss beobachtete Erscheinung muß sich daher auf irgend eine andere Weise erklären lassen. Wir werden in § 5 darauf zurückkommen.

Aus der vierten Spalte der Tabelle folgt, daß bei kühleren Sternen die Resonanzlinien (Lymanserie) von Wasserstoff bei viel kleineren Atmosphärentiefen (Größenordnung a) diesen Effekt zeigen könnten. Leider sind diese Linien aber wegen der Absorption in der Erdatmosphäre nicht zu beobachten.

Calcium. Es fragt sich also, ob es irgend eine Resonanzlinie im optischen Gebiet gibt, die den Effekt zeigen könnte. Offenbar ist der Fall des Ca^+ noch zu untersuchen, da dieses die vor allen ausgezeichneten Resonanzlinien in fast allen Sternspektren liefert.

Bei Ca^+ ist $\delta\lambda = 3{,}29 \cdot 10^{-7}$ Å. Wir werden also mit $z = 3 \cdot 10^6$ eine Verschiebung von fast 1 Å erhalten. Weiterhin ist der Einsteinkoeffizient** für die H- und K-Linie $A = 1{,}6 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$, so daß aus (5) folgt, daß x klein gegen 53 sein soll, damit diese Verschiebung zustande kommen kann. Wir nehmen für σ den gleichen Wert wie für Wasserstoff an (der Rumpfradius allein ist $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm). M muß noch ungefähr den Wasserstoffwert haben (siehe unten). Wir finden dementsprechend, daß N hinreichend klein gegen $10^{10}\,\mathrm{cm}^{-3}$ sein soll.

Aus (9) finden wir mit $\frac{q_2}{q_1} = 2$ für die K-Linie (es wäre $= 1$ für die H-Linie) $C = 4{,}97 \cdot 10^{-10}$.

---

* W. S. Adams und H. N. Russell, Astrophys. Journ. **68**, 9, 1928; C. H. Payne, Stellar Atmospheres, 1925, S. 188, u. a. m.

** A. Zwaan, Die Naturwissensch. **17**, 121, 1929.

Schreiben wir nun n_1 für die Zahl der Ca^+-Atome im Grundzustand und $\frac{n_1}{N} = \frac{1}{k}$, so bekommen wir

$$l_0 > 0{,}2\,k, \tag{14}$$

und also aus (11)

$$D > L \,.\, 2{,}6 \,.\, 10^{10}\, k = 0{,}37\, a\, k, \tag{15}$$

da hier $\Delta\nu$ ein $\delta\lambda = 6{,}6 \,.\, 10^{-5}$ Å entspricht.

Aus (15) ist ersichtlich, daß, wäre das Gas reines Ca^+, ein Radius der Größe a genügte, um einen beobachtbaren Effekt hervorzubringen. Calcium würde unter diesen Bedingungen hauptsächlich in der Form Ca^+ auftreten, vorausgesetzt, daß die Temperatur nicht zu hoch wäre. Dies ergibt sich aus der letzten Spalte der Tabelle für die zweite Ionisationsstufe und aus dem niedrigen ersten Ionisationspotential.

Aus verschiedenen Gründen ist aber sicher, daß Calcium nur einen kleinen Teil des Gases bilden kann. Ich habe kürzlich gezeigt*, daß auf der Sonne das Vorhandensein einer Ca^+-Chromosphäre nur möglich ist, wenn mindestens 10^4mal so viele Wasserstoffatome schon da sind. Eine neue Arbeit von Unsöld** zeigt, daß der Faktor sogar 10^6 sein könnte. So ist es wahrscheinlich, daß etwas Ähnliches für andere Sternatmosphären gilt. Es ist aber klar, daß unter keinen Umständen die notwendige Ca^+-Menge durch Strahlungsdruck getragen werden kann. Denn für die Sonne ist nach Milne*** $3 \,.\, 10^{-7}$ g pro Quadratzentimeter der Oberfläche eine äußerste obere Grenze für die Masse, die sich so tragen läßt. Die Gravitation an einer Sternoberfläche ist höchstens tausendmal kleiner als für die Sonne, so daß die angegebene obere Grenze höchstens mit einem Faktor 10^3 multipliziert werden kann. Man findet aber, daß nach Gl. (15) etwa $5 \,.\, 10^{20}$ Atome oder $3{,}4 \,.\, 10^{-2}$ g Ca^+ pro Quadratzentimeter der Oberfläche getragen werden müßten. Es nützt auch nichts, eine höhere Temperatur anzunehmen, weil dann die Ionisation groß wäre. Also genügt der Strahlungsdruck jedenfalls nicht und das Ca^+ müßte, wenn es in der nötigen Menge vorhanden ist, in einer unbekannten Weise getragen werden.

Selbst wenn die Zahl der Ca^+-Atome 1 % der Gesamtzahl der Atome des Gases ausmacht, so ist noch eine Atmosphärentiefe von etwa $100\,a$

---

* W. H. McCrea, Monthl. Not. **89**, 483, 1929.

** A. Unsöld, Astrophys. Journ. **69**, 207, 1929. Dr. Unsöld teilte mir freundlicherweise mit, daß er kürzlich eine Sonnenprotuberanz gemessen und gefunden hat, daß sie fast nur aus Wasserstoff bestand.

*** E. A. Milne, Monthl. Not. **88**, 192, 1928.

nötig bei kühlen Sternen. Für ein kleineres (und dem Verfasser wahrscheinlicher scheinendes) Verhältnis und für höhere Temperaturen, und wenn außerdem die Dichte variiert, wird ein viel größerer Wert nötig.

Zusammenfassend können wir daher sagen, daß, obwohl wir vielleicht nicht genug wissen, um die Möglichkeit des Effektes bei Ca^+ vollkommen auszuschließen, doch die folgenden Gründe die Wahrscheinlichkeit ungeheuer gering machen: Der Effekt ist bei Ca^+ nie beobachtet worden. Außer bei der Sonne sind die einzigen Beweise echter ausgedehnter Atmosphären a) Emissionslinien in Sternen der frühen Typen; diese aber zeigen Ca^+ überhaupt nicht, b) gewisses Verhalten der Restintensität von Ca^+- und Sr^+-Linien, die den Effekt des Strahlungsdruckes andeuten*. Wir haben aber gesehen, daß der Strahlungsdruck nicht ausreicht in Fällen, wo der Effekt zu beobachten wäre. Selbst in den günstigsten Fällen sind unwahrscheinlich große Radien nötig. Nach § 1 soll der Lichtdruck nicht ausgeglichen werden. Einige Novae und die planetarischen Nebel** zeigen zwar große umgebende Gashüllen. Offenbar handelt es sich aber hier nur um Gasschalen. Zudem hat der Zentralstern hohe Temperatur, so daß wir hohe Ionisation zu erwarten haben und auch beobachten. In diesen Schalen ist Ca^+ nicht zu beobachten; daher schließt Eddington, daß Calcium mindestens dreimal ionisiert sein muß, wenn es überhaupt vorhanden ist.

§ 5. Die Gashüllen von Novae. Die bei Novae mehrfach beobachteten Gashüllen erreichen ganz ungeheure Größen. Die Hülle der N. Aquilae ist z. B. bis zum Radius 6000 astronom. Einh. gewachsen***. Wir haben oben nachgewiesen, daß in den Spektren dieser Novae die Franckschе Erscheinung ziemlich sicher nicht beobachtbar ist. Dann aber bleibt die von Franck hervorgehobene Schwierigkeit, daß nicht recht zu verstehen ist, wie in solchen Fällen Absorptionslinien überhaupt entstehen können. Wir wollen versuchen, diese Schwierigkeiten zu beseitigen.

Betrachten wir einen Stern, der von einer im Vergleich zu seiner eigenen Ausdehnung verhältnismäßig viel größeren Gashülle umgeben ist und der ein kontinuierliches Spektrum emittiert. Der Einfachheit halber sei vorausgesetzt, daß die Gasatome nur zwei Niveaus haben (d. h. eine einzige Resonanzlinie ν_0), und daß Atomstöße zu vernachlässigen sind.

---

* R. H. Fowler, Statistical Mechanics 1929, S. 404.

** Siehe für Novae F. J. M. Stratton, Handb. d. Astrophys. **6**, 271 ff., 1928, und für planetarische Nebel A. S. Eddington, l. c. S. 389.

*** E. Hubble und J. C. Duncan, Astrophys. Journ. **66**, 62, 1927.

Wenn das Gas im ganzen stationär ist, und wenn es als eine punktförmige Lichtquelle beobachtet wird, dann ist keine Linie zu sehen; denn das absorbierte Licht wird alles in denselben Frequenzen reemittiert*. Nun aber nehmen wir an, daß das Gas nicht in Ruhe ist, sondern nach außen mit einer gleichmäßigen Radialgeschwindigkeit w strömt. Dann kommen wir zu einem ganz anderen Ergebnis, das implizit in einigen Bemerkungen von Evershed** enthalten ist. Das aus der kontinuierlichen Strahlung des Sternes absorbierte Licht hat eine Frequenz $\nu_0 + d\nu$, wo $d\nu$ dem w entspricht. Das von jedem Gaselement reemittierte Licht wird aber die ganze Strecke $\nu_0 - d\nu$ bis $\nu_0 + d\nu$ decken, von einem ruhenden Beobachter außerhalb beurteilt. Wie vorher muß dieses reemittierte Licht alles nach außen gelangen. Wenn daher das System als Ganzes beobachtet wird, so wird man eine Absorptionslinie an der Stelle $\nu_0 + d\nu$ und eine Emissionslinie über $\nu_0 \pm d\nu$ sehen. Das Intensitätsprofil wäre etwa wie in Fig. 1. An die Stelle des punktiert gezeichneten ursprüng-

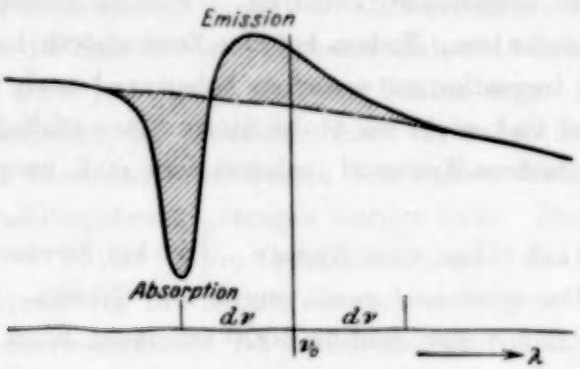


Fig. 1.

lichen kontinuierlichen Spektrums tritt die ausgezeichnete Kurve. Die gesamte Ausstrahlung ist dieselbe wie ohne die Atmosphäre; das Integral über die schraffierte Fläche verschwindet. Die Emission ist nicht notwendig symmetrisch um ν_0, sondern im allgemeinen intensiver an der kurzwelligeren Seite, welche der dem Beobachter zunächst gelegenen Halbkugel der Atmosphäre entspricht. Ähnliche Betrachtungen gelten für andere Linien.

Die hier erschlossene Linienform ist gerade die in der Balmerserie usw. bei den Novae Dort haben wir auch unabhängige Beweise für die Gasströmung. Außerdem ist sie zu beobachten in einigen Sternen***

* Der Teil, der wieder auf den Zentralstern reflektiert und dort absorbiert wird, ist offenbar hier zu vernachlässigen.

** J. Evershed, Monthl. Not. **79**, 482, 1919.

*** R. H. Curtiss, Roy. Astron. Soc. Canada **20**, 20, 1926, und l. c. ante.

(P-Cygnitypus), von denen wir nicht wissen, ob sie früher einmal Novae gewesen sind. Wir schließen bei ihnen nun umgekehrt, daß sie umgeben sind von nach außen strömenden Gasen. Ein solches Phänomen ist nicht unwahrscheinlich, da es sich ja um einen wesentlich ruhigeren Vorgang als bei den Novae handeln kann. Wir haben Anhaltspunkte dafür, daß selbst die Sonne Materie abstößt, in der Erscheinung der Korona, deren Gase sich offenbar nach außen bewegen*.

Im Falle einer Nichtresonanzlinie, z. B. der ersten Balmerlinie, müssen wir die Betrachtungen aber etwas ändern. Nach § 2 würden die Verhältnisse $n_3 : n_2 : n_1$ einer niedrigeren „Temperatur" entsprechen als der durch die Qualität der einfallenden Strahlung definierten. Wir werden daher aus allgemeinen Prinzipien erwarten müssen, daß ein Teil des absorbierten Lichtes mit niedrigerer Frequenz reemittiert wird, d. h. daß das Licht etwa aus den Lymanlinien in die Balmerlinien übertragen wird. Die letzteren können daher auf Kosten der ersteren bereits bei ruhendem Gase als Emissionslinien auftreten. Für das radial nach außen bewegte Gas wird dieser Effekt sich dem anderen überlagern.

Wir können die hellen Linien in Sternen der frühen Typen und die, die bei Novae bleiben, nachdem das oben diskutierte Absorptions-Emissionssystem verschwunden ist, diesem Effekt zuschreiben**. Das Vorhandensein der letzteren Linien zeigt, daß dieser Effekt auch in dem anderen Liniensystem eine gewisse Rolle spielen kann.

In einigen Novaespektren wurden auch noch normale, wenig verschobene Absorptionslinien beobachtet***. Diese entstehen in der gleichen Weise wie bei gewöhnlichen Sternen in der umkehrenden Schicht. Die Linienform kann daher in wirklichen Fällen viel verwickelter sein, als die schematische Fig. 1 zeigt, wenn die verschiedenen Effekte sich überlagern.

Ich habe die Möglichkeit gehabt, verschiedene Seiten dieser Frage mit den Herren Professoren Born, Franck und Kienle zu besprechen. Allen diesen Herren möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen.

Göttingen, Juni 1929.

---

* T. A. Miller und R. W. Marriott, P. Astron. Soc. Pacific **40**, 83, 1928.
** Siehe weiter S. Rosseland, Astrophys. Journ. **63**, 218, 1926.
*** J. Lunt, Monthl. Not. **86**, 498, 1926.

Über Wellengeschwindigkeit und Flußgeschwindigkeit („Korpuskulargeschwindigkeit") einer Welle.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

(Eingegangen am 11. Juli 1929.)

Anregungen zu einer Lösung des Widerspruches „Welle-Korpuskel" für Materie und Licht. In diesem Artikel wird das rein Gedankliche meiner Untersuchungen zusammengefaßt, die in der „Zeitschrift für Physik" und in den „Annalen der Physik" erscheinen werden. Insbesondere muß ich für die mathematischen Ausführungen auf die letzte Arbeit in den „Annalen der Physik" („Materiewelle und Materiestrahlen" mit einer ergänzenden „Bemerkung über den Impuls der Lichtquanten") verweisen und setze die Kenntnis des dort Erhaltenen mehr oder weniger voraus. Der gedanklichen Klarkeit halber muß ich auch auf das Hinschreiben bekannter Gleichungssysteme, wie der Diracschen, verzichten. Bei einer Welle von der Art der Diracschen oder der Weyl-Eddingtonschen muß dreierlei unterschieden werden: die Phasengeschwindigkeit, die eine Überlichtgeschwindigkeit ist und keine physikalische Bedeutung hat; die beobachtbare Flußgeschwindigkeit („Korpuskulargeschwindigkeit"), die eine Unterlichtgeschwindigkeit ist; und schließlich die hier als Wellengeschwindigkeit bezeichnete Lichtgeschwindigkeit c, die die unerreichbare obere Grenze der Flußgeschwindigkeit ist.

In seinem Vortrag in der Festsitzung der Heinrich Hertz-Gesellschaft vom 27. November 1928 formuliert Schrödinger den Widerspruch Welle-Korpuskel folgendermaßen:

„Die Wellenvorstellung ist das Symbol oder der Repräsentant des detailliert Lokalisierbaren. Die Korpuskel (Elektron, Lichtquant) ist das Symbol der kleinen, aber stets endlichen Beobachtungsakte. Die Wellen sind nicht direkt beobachtbar, die Korpuskeln nicht im Detail lokalisierbar. Vielleicht darf man sagen: die Korpuskel befindet sich irgendwo in der Welle ... und das ist das einzige, wodurch die Welle überhaupt der Beobachtung zugänglich wird".

Das Beobachtbare in der elektromagnetischen Welle ist nun der Poyntingsche Energiefluß und der damit verbundene Impulsstrom *. In

* Weyl, „Raum, Zeit, Materie", 5. Aufl., Berlin, Springer, 1923, S. 209: „Die Größen $\mathfrak{T}_i^k$ (Energie-Impulskomponenten) stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit dem, wovon wir durch unsere Sinne Kunde erhalten. Fasse ich ein Stück Eis an, so nehme ich den an der Berührungsstelle zwischen jenem Körper und meinem Sinnesleib fließenden Energiestrom als Wärme, den Impulsstrom als Druck wahr; der optische Energiestrom an der Oberfläche des Sinnesepithels meines Auges bestimmt die optischen Wahrnehmungen, die ich habe."

der Diracschen Erweiterung der Wellentheorie der Materie haben wir auch den sogenannten Wahrscheinlichkeitsfluß, und es ist anzunehmen, daß eben dieser das allein Beobachtbare darstellt. Man hat nun bis jetzt als selbstverständlich angenommen, daß die Flußgeschwindigkeit, wie es bei den elektromagnetischen Wellen zu sein scheint, gleich der Wellengeschwindigkeit ist, die für Materie und Licht mit der Lichtgeschwindigkeit zusammenfällt*. Der Verfasser hat in den oben zitierten Arbeiten zeigen können, daß die Flußgeschwindigkeit der Materiewelle (deren Wellengeschwindigkeit sich mit c deckt) das ist, was man als die Geschwindigkeit der Korpuskeln bezeichnet, und dies auf Grund des de Broglieschen Zusammenhanges zwischen Wellenlänge und Korpuskulargeschwindigkeit. Auch erweisen sich die Feldlinien des Flusses als „Bahnen" der Korpuskeln, soweit man diesen Begriff aufrechterhalten kann, entsprechend dem Poyntingschen Strahlvektor als Ersatz für den „Strahl"; es folgt so unter anderem die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen, die Hyperbelbahn eines α-Teilchens usw.; auch das alte mechanische Bewegungsgesetz, soweit es, wie z. B. bei der magnetischen Ablenkung, noch sich erhalten läßt. Für die Materiewelle ist also die Flußgeschwindigkeit von der Wellengeschwindigkeit c durchaus verschieden und diese letztere bildet die unerreichbare obere Grenze für die Flußgeschwindigkeit.

Bleiben wir also bei den Materiewellen, so können wir sagen: die Korpuskel ist beobachtbar, weil das, was wir als Korpuskulargeschwindigkeit bezeichnen, die Flußgeschwindigkeit der Welle ist; der Fluß der Welle ist das allein Beobachtbare. Zu lokalisieren ist dabei gar nichts, lokalisiert ist der Fluß überall, indem wir eben den Fluß nach Maßgabe seiner Geschwindigkeit wahrnehmen. Man mag die Flußgeschwindigkeit auch die „korpuskulare" nennen, es bleibt ein rein undulatorischer Begriff. Das berühmte $h\nu$-Gesetz ist dann (zunächst für die Materie) ein aus den Wellengleichungen folgender rein undulatorischer Zusammenhang zwischen der Flußgeschwindigkeit der Welle v und der Wellenfrequenz ν:

$$\nu = \frac{1}{h} \frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{1}$$

* Die Phasengeschwindigkeit der Materiewelle ist die Überlichtgeschwindigkeit $c \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}$ (λ_0 = Compton-Wellenlänge).

der also auf Grund rein undulatorischer Größen v, ν und der in den Wellengleichungen enthaltenen universellen Konstanten c, h, m sich mathematisch ergibt; nichts korpuskulares ist dabei. Bei der Materie fällt uns die als „korpuskular" bezeichnete Flußgeschwindigkeit der Welle auf, weil sie von der Wellengeschwindigkeit c sehr verschieden ist, gemäß der Formel

$$\text{Flußgeschwindigkeit } v = \frac{c}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}} \tag{2}$$

$\left(\lambda_0 = \text{Compton-Wellenlänge } \frac{h}{mc}\right)$, was mit der de Broglieschen Formel

$$\lambda = \frac{h}{\frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}} \tag{3}$$

identisch ist. Die Welle ist eben nur durch ihren Fluß („Korpuskeln") beobachtbar. Ist die Wellengeschwindigkeit davon sehr verschieden, so ist sie für uns ein leeres Wort. Die Phasengeschwindigkeit ist sogar eine Überlichtgeschwindigkeit.

Wie ist es nun beim Lichte? Warum haben wir dort nur die Wellengeschwindigkeit c und die Flußgeschwindigkeit scheint mit dieser zusammenzufallen? Untersuchen wir rein mathematisch, warum in der Diracschen Theorie die Flußgeschwindigkeit sich durchaus nicht mit der Wellengeschwindigkeit deckt, so sind es die Glieder $\frac{mc}{h}\psi$ oder $\frac{1}{\lambda_0}\psi$ (λ_0 = Comptonwellenlänge) in den Wellengleichungen, die dafür sorgen. Nun wissen wir, daß beim Lichte ähnliche Verhältnisse wie in der Materiewelle auftreten: auch Lichtquanten, auch hier das $h\nu$-Gesetz. Es wäre merkwürdig und es ist unwahrscheinlich, daß wir bei der Materiewelle prinzipiell zwischen Fluß-(„Korpuskular"-)geschwindigkeit und der Wellengeschwindigkeit unterscheiden müssen, beim Lichte aber nicht. Jedenfalls muß aber nach unseren Erfahrungen die Flußgeschwindigkeit des Lichtes von der Wellengeschwindigkeit c äußerst wenig verschieden sein, weshalb wir hier die Wellengeschwindigkeit als Flußgeschwindigkeit beobachten. Um also den Lichtquanten beizukommen, ist es unbedingt notwendig, das inhomogene Paar der Maxwellschen Gleichungen durch Glieder von der Form $\frac{m_0^2 c^2}{h^2}\mathfrak{f}$, $\frac{m_0^2 c^2}{h^2}\varphi$, ähnlich der Dirac-

schen Theorie zu erweitern, wobei φ und $\mathfrak{f}$ Potentiale sind und m_0 eine noch zu bestimmende Masse bezeichnet. Und gerade erfordert ja die Weyl-Eddingtonsche Feldtheorie derartige Glieder $\frac{\mathfrak{f}}{R^2}$, $\frac{\varphi}{R^2}$, wo R eine kosmologische Länge („Weltradius") ist, die somit in der Feldtheorie dieselbe Rolle spielt, wie die Comptonwellenlänge für die Materie. Die Masse m_0 kann man danach so charakterisieren: sie verhält sich zur Elektronenmasse so, wie die Comptonwellenlänge zum Weltradius, ist also kosmologisch klein (und noch mehr). Dann konnte der Verfasser zeigen, daß die so ergänzte Feldtheorie der Diracschen Wellentheorie der Materie vollständig analog ist. Auch hier ergibt sich, wie in jeder Theorie derartiger Struktur, daß die Flußgeschwindigkeit von Energie und Impuls („korpuskulare" Lichtquantengeschwindigkeit) der Welle von der Wellengeschwindigkeit c prinzipiell (wenn auch nicht faktisch) verschieden ist, wobei die der Wellentheorie der Materie völlig analoge Beziehung gilt:

$$\text{Flußgeschwindigkeit } v = \frac{c}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{R^2}}}\,^*; \tag{2'}$$

daraus folgt auch hier die der de Broglie-Formel analoge Beziehung

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{3'}$$

weshalb m_0 passend als „Ruhemasse des Lichtquants" zu bezeichnen ist. Nur weil R kosmologisch groß ist (und m_0 ebenso und noch mehr klein), waren wir gewöhnt, die Flußgeschwindigkeit („Lichtquantengeschwindigkeit") der Lichtwelle als identisch mit Lichtgeschwindigkeit zu betrachten (aber auch hier ist c die streng unerreichbare Grenze). Da das allein Beobachtbare der Wellenfluß ist, fiel uns hier die („korpuskulare") Flußgeschwindigkeit nicht als etwas besonderes auf. Deshalb dachten wir das Licht eher als Welle, Materie eher als Korpuskeln. — Trotzdem nun R kosmologisch groß ist, ist dieser Zusatz für

* Als Phasengeschwindigkeit der Lichtwelle ergibt sich aber wie bei der Materie eine „Überlichtgeschwindigkeit" $c\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{R^2}}$.

die Ableitung des $h\nu$-Gesetzes ganz wesentlich. Dies ist auch hier ein rein undulatorischer Zusammenhang zwischen der Flußgeschwindigkeit v der Lichtwelle und ihrer Frequenz ν:

$$\nu = \frac{1}{h} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{1'}$$

der sich mathematisch aus der Wellengleichung ergibt und außer den rein undulatorischen Größen v, ν nur die universellen Konstanten c, h, m_0 enthält, die in der Wellengleichung stehen. Der Ausdruck

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

ist hier allerdings für uns ein 0/0, da die „Ruhemasse des Lichtquants" m_0 kosmologisch klein ist und die Flußgeschwindigkeit v fast $= c$ ist. Wenn ich noch einmal alles zusammenfassen soll, so würde ich versuchen, die anfangs zitierten Ausführungen von Schrödinger so zu beantworten: Korpuskeln und Lichtquanten sind der beobachtbare Fluß der Welle (und keine Teilchen), ihre Geschwindigkeit = Flußgeschwindigkeit der Welle; die „korpuskulare" Geschwindigkeit ist eine rein undulatorische Größe. Aber es ist nichts dabei zu lokalisieren. Deshalb sind eben Korpuskeln „beobachtbar", aber „nicht streng lokalisierbar". Welle kann aber nur durch ihren Fluß beobachtet werden; deshalb ist sie nicht direkt beobachtbar, aber natürlich kontinuierlich lokalisiert. Wir denken uns die Materie eher als Korpuskeln, weil hier die Flußgeschwindigkeit schon bei subatomistischen Wellenlängen von der Wellengeschwindigkeit (= Lichtgeschwindigkeit) durchaus verschieden ist. Für Lichtquanten wird aber die Flußgeschwindigkeit erst von der Wellengeschwindigkeit verschieden, wenn die Wellenlänge kosmisch groß ist; deshalb denken wir uns das Licht als Welle. $h\nu$-Gesetze sind aber Folgerungen aus den Wellengleichungen, rein undulatorische Zusammenhänge zwischen der Flußgeschwindigkeit der Welle und ihrer Frequenz, die außer den rein undulatorischen Größen die universellen Konstanten h, c und die Ruhmassen m, m_0 von Elektron und Lichtquant enthalten, die in der Wellengleichung stehen. Die de Broglie-Formeln sind ebensolche Beziehungen zwischen der Flußgeschwindigkeit und der Wellenlänge. Warum uns die

α-Teilchen als Lichtblitze, ihre Bahnen auf den Wilsonschen Photographien als helle Striche erscheinen, muß ja aus den $h\nu$-Gesetzen folgen, die, wie gesagt, rein undulatorische Zusammenhänge sind. Der Fluß ist eben in allen Wellentheorien von der Art der Diracschen oder der Weyl-Eddingtonschen etwas „korpuskelhaftes".

Diesen „quantenhaften" Charakter des Flusses kann man wie folgt beschreiben. Die universellen Konstanten c, h, m, m_0 haben zunächst vom undulatorischen Standpunkt aus keine korpuskulare Bedeutung, sind Charakteristika der Wellenausbreitung in den Wellengleichungen; erst nachträglich erhalten sie eine solche Bedeutung auf Grund von folgenden Tatsachen. Der Fluß von Energie und Impuls* (wir denken zunächst an das Licht) hat in der Weyl-Eddingtonschen Theorie eine solche Struktur, die Flußgeschwindigkeit von Energie und Impuls ist derart, als ob in der Wellennormalen Teilchen fliegen würden, deren Masse m_0, deren Energie

$$\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = h\nu \quad \text{(Einsteins Gesetz)}, \tag{4}$$

und deren Impuls

$$\frac{m_0 \mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{h}{\lambda}\cdot \mathfrak{n} \quad \text{(Formel von de Broglie)} \tag{5}$$

ist ($\mathfrak{n}$ ist Einheitsvektor der Wellennormalen). Man kann auch sagen: Energieimpuls–Flußgeschwindigkeit der Welle von der Frequenz ν und Wellenlänge λ ist genau so, wie bei den besagten Teilchen; oder endlich: die charakterisierten Teilchen haben dieselbe Geschwindigkeit wie der Fluß der entsprechenden Welle. Es scheint danach unmöglich zu sein, ohne das kosmologische Glied die Lichtquanten verständlich zu machen. Wenn wir zu den materiellen Korpuskeln der Schrödinger-Diracschen Wellenmechanik übergehen, so muß man noch hinzufügen, daß die Teilchen sich in den Bahnen zu bewegen scheinen, die die Feldlinien des Flußvektors sind, und das alte mechanische Gesetz ist mit ungefähr der gleichen Genauigkeit erfüllt wie die Sätze der geometrischen Optik in der Lichttheorie. Das ist aber alles, was beim Licht und bei der Materie beob-

* Vgl. „Bemerkungen über den Impuls der Lichtquanten", Ann. d. Phys. (im Erscheinen).

achtbar ist. Die scheinbare Anzahl der Teilchen ist dann durch das Verhältnis vom gesamten Energieimpuls und dem Energieimpuls der Teilchen nach (4) (5) bestimmt. Die „korpuskelhafte" Natur des Flusses ist auch dadurch charakterisiert, daß infolge der Lorentz-Invarianz der Wellenphase für die Flußgeschwindigkeiten von Materie und Licht das Einsteinsche Additionsgesetz gilt (für das Licht ist dies das Doppler-Prinzip).

Die Schwierigkeiten von der Art, wie bei der Akkumulationszeit im lichtelektrischen Effekt, betreffen eher die Kopplung von Materie und Licht und nicht jede Erscheinung für sich. Das ist sicher eine viel schwerere Frage. — Zum Schluß sei der Leser gebeten den im Vergleich mit der Schwierigkeit der Sache zu entschiedenen Ton dieser Anregungen nicht übel zu nehmen.

Zürich, den 10. Juli 1929.

Über die Wahrscheinlichkeiten der verbotenen s, d-Übergänge der Alkalimetalle.

Von **W. Prokofjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 13. Juli 1929).

Die anomale Dispersion der verbotenen Linien $1s - 3d$ der Alkalimetalle wurde untersucht. Die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser Linien sind für alle Alkalimetalle annähernd gleich von der Ordnung 10^{-5} bis 10^{-6}. Die Wahrscheinlichkeit für die verbotene Linie $1s - 4d$ des Cs ist nahezu gleich der Wahrscheinlichkeit für die Linie $1s - 3d$. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten des $1s - 3d$-Dubletts des Cs wurde mit einer Genauigkeit von 10% zu 1,4 bestimmt.

Die Spektrallinien $1^2S_{1/2} \longleftrightarrow m\,^2D_{3/2,\,5/2}$ der Alkalimetalle sind nach der Auswahlregel der azimutalen Quantenzahlen „verbotene" Linien. Im allgemeinen kann man ein solches Verbot nur mit starken elektrischen (äußeren oder molekularen) Feldern beheben; die „verbotenen" Linien werden sehr oft bei Untersuchungen des Starkeffektes beobachtet. Bei Alkalimetallen verlangt das Erscheinen dieser Linien, vermöge noch unbekannter Eigenschaften dieser Metalle, keine starke äußeren elektrischen Felder; Linien dieser Serie lassen sich leicht in Absorption beobachten. So hat Datta* die Absorption des ersten Gliedes dieser Serie bei Kalium beobachtet. Weiter haben Sowerby und Barrat** eine ganze Reihe dieser Linien für alle Alkalimetalle in Absorption beobachtet; sie untersuchten den Einfluß fremder Gase (Argon bis 2 Atmosphären) auf die Absorption dieser Linien bei Kalium und fanden keinen merklichen Effekt. Aus Temperaturen, bei welchen die Linien erscheinen, haben sie auch die Verhältnisse der Intensitäten der Linien zur Intensität des ersten Gliedes der Hauptserie geschätzt; das Verhältnis ist für Kalium $0{,}77 \cdot 10^{-4}$ und für Rubidium $0{,}86 \cdot 10^{-4}$, d. h. für die beiden Metalle nahezu dasselbe. Diese Zahlen sind nur angenähert, weil die benutzte Absorptionsmethode bei sehr verschiedenen Intensitäten nicht hinreichend genaue Zahlen liefern kann. Viel besser ist für diesen Zweck die Methode der anomalen Dispersion, welche bei der vorliegenden Arbeit auch benutzt wurde.

---

* S. Datta, Proc. Roy. Soc. London **101**, 539, 1922.

** A. L. M. Sowerby und S. Barrat, ebenda **110**, 192, 1926.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie bei früheren Untersuchungen der Erdalkalimetalle*. Das Interferometer und der Spektrograph waren aus Glas und es konnten daher nur folgende Linien untersucht werden:

K	4642,17 — 4641,58	$1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2,5/2}$
Rb	5165,35 — —	$1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2}$
Cs	6894,7 — 6848,5	$1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{3/2,5/2}$
	4425,8 — 4417,7	$1\,^2S_{1/2} - 4\,^2D_{3/2,5/2}$.

Das Metall wurde in Stücken in ein 70 cm langes eisernes Rohr eingeführt, welches in ein mit planparallelen Glasplatten verschlossenes Quarzrohr eingesetzt wurde. Beide wurden im 60 cm langen Heraeusschen Platinofen erhitzt und durch das Quarzrohr das eine Bündel des Jaminschen Interferometers geschickt. Bei Erhitzung des Ofens, d. h. bei Steigerung des Dampfdruckes des Alkalimetalls, erscheint zunächst die anomale Dispersion an den Linien der Hauptserie, und erst später an den verbotenen Linien, doch war letztere immer sehr klein. Es muß betont werden, daß bevor die anomale Dispersion an verbotenen Linien bemerkbar wird, das Bandenspektrum des untersuchten Metalls auftritt: als erste erscheinen die Banden im Gebiet des ersten Dubletts und vereinigen sich bei steigender Temperatur in einer weiten Bande kontinuierlicher Absorption. Bei höheren Temperaturen tritt ein solches Bandenspektrum auch von der langwelligen Seite des zweiten Dubletts auf und erstreckt sich bald nach größeren Wellenlängen zu in eine weite Absorptionsbande. Von der kurzwelligen Seite bildet das zweite Dublett eine scharfe Grenze dieser Bande. Außerdem erscheinen im ganzen sichtbaren Spektrum sehr viel vereinzelte Absorptionsbanden. Die verbotenen Dubletts erscheinen erst dann, wenn sich im Gebiet des erstens Dubletts schon eine weite kontinuierliche Absorptionsbande entwickelt hat (etwa bei 400 bis 500° C). Daher konnte man die Intensität der verbotenen Linien nicht direkt mit der des ersten Dubletts vergleichen, man mußte vielmehr mit der Intensität des zweiten Dubletts vergleichen. Aber auch hier kann man, um die anomale Dispersion der verbotenen Linien zu vergrößern, mit der Dampfdichte nicht weit vordringen. Die Absorptionsbande von der langwelligen Seite des zweiten Dubletts vernichtet die Interferenzstreifen vollständig, da sie zur Interferenz zweier Lichtbündel von sehr verschiedener Intensität führt. Über 500 bis 600° C kann man keine Messungen anstellen. Deshalb war das Bereich der verschiedenen

* W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928.

Dampfdrucke bei den Untersuchungen der verbotenen Linien nicht groß, der größte Dampfdruck war für verschiedene Elemente nur 2- bis 5mal größer als der kleinste. Um die Destillation des Dampfes auf die kalten Stellen des Rohres zu verhindern, wurde ins Quarzrohr Argon (20 bis bis 80 mm Drucke) eingeführt, zuweilen wurde ein Teil der bei der Erhitzung ausgelösten im Metall adsorbierten Gase (Wasserstoff) zurückgelassen.

Die anomale Dispersion neben den untersuchten Linien wurde auf zwei verschiedenen Platten photographiert, entweder gleichzeitig (bei K und Rb) oder dicht nacheinander (bei Cs). Alle zweiten Dubletts der Hauptserie wurden im Spektrum erster Ordnung, die Linien $1^2S_{1/2} - 3^2D_{3/2,\,5/2}$ des Kaliums in zweiter, des Rubidiums in dritter und des Cäsiums in zweiter Ordnung photographiert. Das Dublett $1^2S_{1/2} - 4^2D_{3/2,5/2}$ des Cäsiums wurde im Spektrum erster Ordnung ganz zufällig auf einer Platte mit dem zweiten Dublett der Hauptserie erhalten.

Es ist zu betonen, daß die anomale Dispersion am zweiten Dublett der Hauptserie im allgemeinen sehr groß war: $\varrho = \frac{4\pi e^2}{m}\mathfrak{N}$ (wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Dispersionszentren im Kubikzentimeter, e und m die spezifische Ladung und Masse des Elektrons bedeuten) erreichte den Wert 10^{25}, während bei allen früheren Untersuchungen von Roschdestwensky und Prokofjew der Wert von 10^{24} nicht überschritten wurde. Bei solchen Dichten konnte das Intensitätsverhältnis der Komponenten des zweiten Dubletts der Hauptserie des Kaliums nicht bestimmt werden, da die Haken so weit von den Absorptionslinien zu liegen kamen, daß die Messungen sehr ungenau wurden. Nur bei Rb und Cs (bei etwas geringeren Dichten) war eine solche Bestimmung möglich; die Intensitätsverhältnisse waren mit früheren Messungen von Roschdestwensky* in Übereinstimmung.

Andererseits war die anomale Dispersion bei den verbotenen Linien sehr unbedeutend, ϱ von der Ordnung 10^{21}; sie konnte aber nicht stark vergrößert werden, da das zweite Dublett der Hauptserie bald verschwand. Bei Cs wird das erste verbotene Dublett bald von einer vom Ultrarot heranrückenden Absorptionsbande überdeckt. Daher war das Intervall der Veränderung der Dichte sehr gering, sie konnte höchstens auf den doppelten Wert erhöht werden. Bei Cs war die Untersuchung am schwersten durchzuführen. Bei Rb dagegen verliefen die Untersuchungen sehr leicht, die Dampfdichte konnte bis auf das Fünffache gesteigert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Wert von ϱ für die untersuchten Dubletts nach der Hakenmethode von Roschdestwensky* bestimmt, wobei für jedes Dublett ϱ als Summe der ϱ für die beiden Komponenten genommen wurde. Dann wurde das Verhältnis

$$\alpha = \frac{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-3p}}{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-3d}} \tag{1}$$

berechnet. Bei Rubidium tritt nur die schwächere Komponente des verbotenen Dubletts $\nu = 1^2S_{1/2} - 3^2D_{3/2}$ auf. Im Nenner der Formel (1) wurde der Wert von ϱ nur für diese schwache Komponente eingesetzt.

Vom Verhältnis (1) gehen wir weiter zum Verhältnis der Dispersionszentren des ersten Dubletts der Hauptserie und des verbotenen über. Dazu multiplizieren wir das Verhältnis (1) mit σ, wobei

$$\sigma = \frac{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-2p}}{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-3p}}.$$

Für Kalium ist dies Verhältnis gleich 111,5**, für Rubidium 71,4 und für Cäsium 74,5.

So erhalten wir

$$\frac{\mathfrak{N}_{1s-2p}}{\mathfrak{N}_{1s-3d}} = \frac{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-2p}}{(\varrho_1 + \varrho_2)_{1s-3d}} = \alpha \cdot \sigma,$$

wo α und σ zwei experimentell bestimmte Zahlen sind.

Mit Hilfe der gut bekannten Beziehung

$$\mathfrak{N}_{ik} = N_i \, A_{ki} \, \frac{g_k}{g_i} \, c \cdot \lambda_{ki}^2,$$

wo $C = \frac{mc}{8\pi^2 e^2}$ ist, erhalten wir leicht

$$\alpha\sigma = \frac{A_{1s-2p}}{A_{1s-3d}} \cdot \frac{(g' + g'')_{2p}}{(g' + g'')_{3d}} \cdot \left(\frac{\lambda_{1s-2p}}{\lambda_{1s-3d}}\right)^2. \tag{2}$$

Für die Wellenlänge kann in allen Fällen die mittlere Wellenlänge der beiden Komponenten des entsprechenden Dubletts eingesetzt werden. Hieraus berechnet sich das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten zu

$$\frac{A_{1s-2p}}{A_{1s-3d}} = \alpha\sigma \, \frac{(g' + g'')_{3d}}{(g' + g'')_{2p}} \left(\frac{\lambda_{1s-3d}}{\lambda_{1s-2p}}\right)^2.$$

---

* D. S. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Nr. 13, 1921.

** W. Prokofjew und H. Gamow, ZS. f. Phys. **44**, 887, 1927.

Bei der Berechnung des Verhältnisses nach diesen Formeln ist zu berücksichtigen, daß für Rb, da die stärkere Komponente nicht auftritt, im Zähler dieser Formel g''_{3d} $(=\frac{5}{2})$ gleich Null zu setzen ist.

Die Resultate der Beobachtungen und die berechneten Werte der Wahrscheinlichkeiten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt, wobei die dem ersten Dublett der Hauptserie entsprechende Wahrscheinlichkeit A_{1s-2p} gleich Eins gesetzt ist.

Tabelle 1.

	$\frac{\varrho_{1s-3p}}{\varrho_{1s-3d}}$	$\frac{\varrho_{1s-2p}}{\varrho_{1s-3p}}$	$\frac{\varrho_{1s-2p}}{\varrho_{1s-3d}}$	A_{1s-3d}
K	$2{,}4 \cdot 10^3$	111,5	$2{,}7 \cdot 10^5$	$6{,}1 \cdot 10^{-6}$
Rb	$4{,}4 \cdot 10^3$	71,4	$3{,}1 \cdot 10^5$	$11{,}0 \cdot 10^{-6}$
Cs	$5{,}7 \cdot 10^3$	74,5	$4{,}3 \cdot 10^5$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$
Na	—	—	$\sim 4 \cdot 10^5$	$\sim 4{,}5 \cdot 10^{-6}$

Die Zahlen dieser Tabelle sind nur bis auf 5 bis 10% genau bestimmt, da die anomale Dispersion bei den verbotenen Linien im allgemeinen sehr klein ist und daher die Entfernungen der Haken von den Absorptionslinien ebenfalls sehr klein waren.

Das Natrium konnte in der benutzten Anordnung nicht untersucht werden, da die erste verbotene Linie in Ultraviolett liegt. ($\lambda_{1s-3d} = 3426{,}7$ Å, berechnet aus bei Paschen und Götze angeführten Termwerten). Dieses Dublett erschien bei der Untersuchung der Hauptserie des Natriums*. Auf einigen Platten konnte man dies Dublett und auch das nächste (2893,4 Å) mit sehr kleiner anomaler Dispersion innerhalb der Absorptionsbanden des Na_2 erkennen, und die Werte für ϱ abschätzen. Die erhaltenen, sehr ungenauen Zahlenwerte sind in der Tabelle 1 enthalten.

Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen, daß für die drei untersuchten Elemente die Wahrscheinlichkeiten der verbotenen Linien nahezu gleich sind, vielleicht ist diese Wahrscheinlichkeit bei Rb etwas größer, als bei K und bei Cs etwas kleiner. Dabei ist kein merklicher Einfluß der äußeren Bedingungen (Fremdgas und Temperatur) auf diese Werte aufgedeckt werden.

Die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten sind im allgemeinen nicht sehr klein. Zum Vergleich sei hier angeführt, daß die relative

* A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

Übergangswahrscheinlichkeit der Interkombinationslinie $1\,^1S_0 \rightarrow 2\,^1P$, des Calciums gleich $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ ist*, d. h. von der gleichen Größenordnung, wie die hier für verbotene Linien gefundene. Das ist sehr auffallend: die nach der Auswahlregel der azimutalen Quantenzahlen verbotene Linie ist ebeso wahrscheinlich, wie die nach derselben Regel erlaubte Interkombinationslinie. Wahrscheinlich sind die inneren Eigenschaften der Atome der Alkalimetalle solcher Art, daß die Übergänge $1s \rightarrow 3d$ leicht realisiert werden; die erhaltenen Wahrscheinlichkeiten dieser Übergänge können diese Eigenschaften gewissermaßen charakterisieren.

Wie oben erwähnt, war das Dublett $1s - 4d$ des Cs auch auf den Platten zu erkennen; die anomale Dispersion konnte doch gemessen und der Wert von ϱ mit einem etwaigen Fehler von 20% geschätzt werden. Das Verhältnis $\frac{\varrho_{1s-3d}}{\varrho_{1s-4d}}$ wurde sehr nahe gleich 2 bestimmt, hier folgt für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten

$$\frac{A_{1s-3d}}{A_{1s-4d}} \simeq 1,$$

d. h. die Wahrscheinlichkeiten der Ausstrahlung der beiden Dubletts sind nahezu gleich. So haben wir hier bei Cäsium im Gegensatz zur Hauptserie eine Serie mit einem im Anfang sehr langsamen Abfall der Zahlen der Dispersionszentren vor uns. Bei Rb liegt das zweite verbotene Dublett bei $\lambda = 3889{,}9 - 3889{,}5$ (berechnet nach den Angaben von Paschen und Götze). Alle Aufnahmen mit dem zweiten Dublett der Hauptserie, in welchen auch dies Gebiet vertreten war, wurden sehr sorgfältig durchgesehen, ohne irgendwelche Spuren von diesem Dublett zu entdecken. Dies zeigt, daß bei Rb das Verhältnis der Dispersionszentren, oder der Wahrscheinlichkeiten größer ist als bei Cs. Das Cäsium bildet wohl eine Ausnahme nicht nur für diese, sondern auch für die weiter folgenden Dubletts, da Schrum, Carter und Fowler** sechs Glieder der verbotenen Serie in Emission beobachtet haben. Bei Na wurden auch Spuren von anomaler Dispersion beim $1s - 4d$-Dublett beobachtet. Hier ist das Verhältnis der Zahlen der Dispersionszentren auch nicht groß, wahrscheinlich gleich einigen Einheiten.

Alle untersuchten Linien, mit Ausnahme der Rb-Linien, sind Dubletts mit dem Intensitätsverhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = 1{,}5$ nach der Dorgeloregel. Diese

* W. Prokofjew, ZS. f. Phys., **50**, 701, 1928.
** G. Schrum, N. Carter und H. Fowler, Phil. Mag. **3**, 27, 1927.

Zahl war mittels der Intensitätsmessung für $1s - 3d$ des Kaliums bestätigt*. Leider sind die Messungen der anomalen Dispersion dieses Dubletts sehr ungenau, da das Dublett sehr eng und die anomale Dispersion unbedeutend ist. Beim analogen Dublett des Cs sind die Bedingungen besser und die Messungen ergaben hier das Verhältnis 1,4 mit einer Genauigkeit von 10%.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

* J. Taylor, Phil. Mag. (7) **5**, 166, 1928.

Beitrag zur systematischen Aufstellung der Analogien zwischen linearen Gleichungssystemen und Integralgleichungen.

Von **H. Teichmann** und **A. Kneschke** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Die Theorie der Auflösung linearer Gleichungssysteme nimmt besonders übersichtliche und allgemeine Formen an, wenn man sich der Vektor- und Tensorsymbolik bedient. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß diese Formulierungen, die für eine beliebige, aber endliche Anzahl von Gleichungen Gültigkeit besitzen, vollkommen den für Integralgleichungen gültigen Gesetzmäßigkeiten analog sind. Der Wert dieser Betrachtungen ist ein heuristischer. Die Tensorsymbolik* gestattet uns stets eine Spezialisierung auf drei Dimensionen und kann die in höheren Dimensionen stattfindende Operation unmittelbar veranschaulichen.

Unseren Betrachtungen liege das Gleichungssystem

$$x_i - \lambda \sum_k a_{ik} x_k = b_i; \quad i, k = 1, 2, \ldots, n$$

zugrunde, das wir in der Form

$$(I - \lambda \Phi) \,.\, \mathfrak{x} = \mathfrak{y} \tag{1}$$

anschreiben, wobei

$$I = \sum_i \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_i,$$

$$\Phi = \sum_{i,k} a_{ik} \mathfrak{e}_i \mathfrak{e}_k,$$

$$\mathfrak{y} = \sum_i b_i \mathfrak{e}_i,$$

$$\mathfrak{x} = \sum_i x_i \mathfrak{e}_i,$$

$$\mathfrak{e}_i \,.\, \mathfrak{e}_k = \begin{cases} 0; & i \neq k, \\ 1; & i = k. \end{cases}$$

Homogenes Problem. Wir setzen den „freien Vektor" $\mathfrak{y}$ gleich Null; dann reduziert sich (1) auf das homogene System

$$(I - \lambda \Phi) \,.\, \mathfrak{x} = 0. \tag{2}$$

Neben der trivialen Lösung $\mathfrak{x} = 0$ erhält man weitere Lösungen $\mathfrak{x}_\nu$; $\nu = 1, 2, \ldots, n$, die schon normiert sein sollen, für solche Parameter-

* Die verwendeten Bezeichnungen sind den „Vorlesungen über Vektorrechnung" von M. Lagally (Leipzig 1928) entnommen.

werte λ_ν, für welche die Systemdeterminante verschwindet*. Man bezeichnet die Größen λ_ν als Eigenwerte und die ihnen entsprechenden normierten Lösungen $\mathfrak{x}_\nu$ als Eigenvektoren des Tensors Φ.

Aus der Gleichung (2) $\mathfrak{x}_\nu = \lambda_\nu \Phi . \mathfrak{x}_\nu$ folgt durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{x}_\nu$ von links:

$$\mathfrak{x}_\nu . \Phi . \mathfrak{x}_\nu = \frac{1}{\lambda_\nu}$$

und durch sukzessives Ersetzen des Rechtsfaktors:

$$\mathfrak{x}_\nu . \Phi^m . \mathfrak{x}_\nu = \frac{1}{\lambda_\nu^m} . \tag{3}$$

Im Falle der Symmetrie von Φ (d. h. $\Phi = \bar{\Phi}$) ist $(I - \lambda \Phi)_{III}$ Säkulardeterminante, woraus auf den reellen Charakter der Eigenwerte geschlossen werden kann. Schreibt man für verschiedene Eigenwerte λ_ν und λ_μ die Gleichungen

$$(I - \lambda_\nu \Phi) . \mathfrak{x}_\nu = 0,$$
$$(I - \lambda_\mu \Phi) . \mathfrak{x}_\mu = 0$$

an, so findet man durch Multiplikation mit $\mathfrak{x}_\mu$ bzw. $\mathfrak{x}_\nu$ und Subtraktion

$$\left(\frac{1}{\lambda_\nu} - \frac{1}{\lambda_\mu}\right) \mathfrak{x}_\nu . \mathfrak{x}_\mu + \{\mathfrak{x}_\nu . \Phi . \mathfrak{x}_\mu - \mathfrak{x}_\mu . \Phi . \mathfrak{x}_\nu\} = 0.$$

Wegen der vorausgesetzten Symmetrie verschwindet der zweite Summand. Da λ_ν und λ_μ verschieden sind, muß das skalare Produkt $\mathfrak{x}_\nu . \mathfrak{x}_\mu$ verschwinden, d. h. die Eigenvektoren bilden ein orthogonales Vektorbüschel.

Ist der Tensor unsymmetrisch, so wird es von Vorteil sein, die beiden aus ihm abgeleiteten symmetrischen Dyaden $\Phi . \bar{\Phi}$ und $\bar{\Phi} . \Phi$ zu betrachten. Bezeichnet man ihre Eigenvektoren mit $\mathfrak{x}'_\nu$ bzw. $'\mathfrak{x}_\nu$, so gelten die Relationen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{x}'_\nu &= k_\nu^2 \, \Phi . \bar{\Phi} . \mathfrak{x}'_\nu, \\ '\mathfrak{x}_\nu &= k_\nu^2 \, \bar{\Phi} . \Phi . '\mathfrak{x}_\nu \end{aligned}\right\}^{**} \tag{4}$$

Durch Einsetzen bestätigt man, daß zwischen den orthogonalen Vektorbüscheln $\mathfrak{x}'_\nu$ und $'\mathfrak{x}_\nu$ die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{x}'_\nu &= k_\nu \, \Phi . '\mathfrak{x}_\nu, \\ '\mathfrak{x}_\nu &= k_\nu \, \bar{\Phi} . \mathfrak{x}'_\nu \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

---

* Diese Verträglichkeitsbedingung fordert die Unvollständigkeit der Dyade $I - \lambda \Phi$, so daß wir sie durch das Verschwinden des dritten Skalars $(I - \lambda \Phi)_{III}$ zum Ausdruck bringen können.

** Die Übereinstimmung der Eigenwerte kann man durch dyadische Multiplikation mit $\mathfrak{x}'_\nu$ bzw. $'\mathfrak{x}_\nu$ und Bildung des ersten Skalars unter Berücksichtigung der Beziehung $(\Phi . \bar{\Phi})_I = (\bar{\Phi} . \Phi)_I$ zeigen.

bestehen. Diese ermöglichen uns eine Darstellung von Φ und $\bar{\Phi}$ in bezug auf die beiden orthogonalen Eigenvektorensysteme. Eine dyadische Multiplikation der Gleichungen (9) mit ${}'\mathfrak{x}_\nu$ bzw. $\mathfrak{x}'_\nu$ ergibt

$$\frac{\mathfrak{x}'_\nu\,{}'\mathfrak{x}_\nu}{k_\nu} = \Phi\,.\,{}'\mathfrak{x}_\nu\,{}'\mathfrak{x}_\nu,$$

$$\frac{{}'\mathfrak{x}_\nu\,\mathfrak{x}'_\nu}{k_\nu} = \bar{\Phi}\,.\,\mathfrak{x}'_\nu\mathfrak{x}'_\nu.$$

Berücksichtigt man, daß

$$\sum_\nu \mathfrak{x}'_\nu\mathfrak{x}'_\nu = \sum_\nu {}'\mathfrak{x}_\nu\,{}'\mathfrak{x}_\nu = I,$$

so folgt durch Summation über ν:

$$\left.\begin{aligned}\Phi &= \sum_\nu \frac{\mathfrak{x}'_\nu\,{}'\mathfrak{x}_\nu}{k_\nu},\\ \bar{\Phi} &= \sum_\nu \frac{{}'\mathfrak{x}_\nu\,\mathfrak{x}'_\nu}{k_\nu}.\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Für einen symmetrischen Tensor ($\Phi = \bar{\Phi}$) stimmen die Eigenvektorensysteme der $\mathfrak{x}'_\nu$ bzw. ${}'\mathfrak{x}_\nu$ überein, so daß man schreiben kann

$$\Phi = \sum_\nu \frac{\mathfrak{x}_\nu\mathfrak{x}_\nu}{\lambda_\nu}; \quad k_\nu = \lambda_\nu.$$

In diesem Falle lassen sich auch die Iterationen (Potenzen) von Φ in bilinearer Form

$$\Phi^{l+m} = \Phi^l\,.\,\Phi^m = \sum_\nu \frac{\mathfrak{x}_\nu\mathfrak{x}_\nu}{\lambda_\nu^{l+m}}$$

darstellen.

Inhomogenes Problem. Ist der „freie Vektor“ $\mathfrak{y}$ von Null verschieden, so läßt sich die Gleichung $(I - \lambda\Phi)\,.\,\mathfrak{x} = \mathfrak{y}$ durch skalare Multiplikation mit $(I - \lambda\Phi)^{-1}$ nach $\mathfrak{x}$ auflösen:

$$\mathfrak{x} = (I + \lambda\Psi)\,.\,\mathfrak{y},$$

wobei der lösende Tensor Ψ die Form hat

$$\Psi = \frac{\Phi}{I - \lambda\Phi}.$$

Entwickelt man Ψ als Funktion von λ an der Stelle $\lambda = 0$ in eine Potenzreihe, so folgt:

$$\Psi = \Phi^1 + \lambda\Phi^2 + \lambda^2\Phi^3 + \cdots$$

Die Lösung lautet dann:

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda\Phi\,.\,\mathfrak{y} + \lambda^2\Phi^2\,.\,\mathfrak{y} + \lambda^3\Phi^3\,.\,\mathfrak{y} + \cdots \tag{7}$$

Man erkennt, daß die Brauchbarkeit der Lösung (7) von der Konvergenz der Tensorreihe

$$I + \lambda \Phi + \lambda^2 \Phi^2 + \lambda^3 \Phi^3 + \cdots$$

abhängt. Für alle die λ-Werte, für welche die Konvergenz jeder aus ihr abgeleiteten, skalaren Reihe gesichert ist, ist die Tensorreihe konvergent zu nennen.

Durch beiderseitige, skalare Multiplikation mit $\mathfrak{e} = \sum_i \mathfrak{e}_i$ entsteht eine skalare Reihe mit der Majorante

$$n + \lambda n^2 M + \lambda^2 n^3 M^2 + \cdots,$$

wobei $M \geqq a_{ik}$. Sie konvergiert für

$$|\lambda| < \frac{1}{n M}. \tag{8a}$$

Eine andere Konvergenzschranke liefert die beiderseitige, skalare Multiplikation mit einem Eigenvektor $\mathfrak{x}_\nu$, der durch die Gleichung (2) definiert ist, und dessen Eigenwert wir mit λ_ν bezeichnet haben:

$$1 + \frac{\lambda}{\lambda_\nu} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_\nu}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_\nu}\right)^3 + \cdots$$

Die Konvergenz dieser Reihe ist gesichert für $|\lambda| < |\lambda_\nu|$, für jedes ν, so daß die Tensorreihe für

$$|\lambda| < |\lambda_1| \tag{8b}$$

(λ_1 kleinster Eigenwert) brauchbar ist. Dies läßt auch eine Betrachtung des lösenden Tensors Ψ in der geschlossenen Form erkennen.

Wählen wir als Faktoren die $\mathfrak{x}'_\nu$, so ergibt sich eine dritte Konvergenzbedingung:

$$1 + \lambda \mathfrak{x}'_\nu . \Phi . \mathfrak{x}'_\nu + \lambda^2 \mathfrak{x}'_\nu . \Phi^2 . \mathfrak{x}'_\nu + \cdots$$

$$|\lambda| < \frac{1}{\mathfrak{x}'_\nu . \Phi . \mathfrak{x}'_\nu}$$

und man erkennt, daß dann erst recht für

$$|\lambda| < \frac{1}{\sqrt{\Phi \,.\, \bar{\Phi}}} \tag{8c}$$

Konvergenz vorhanden ist.

Die letzte Formulierung hat gegenüber den beiden ersten den Vorzug, daß sie nur von direkt gegebenen Größen abhängig ist.

Eine besonders übersichtliche Form der Lösung (7) ergibt sich, wenn wir diese auf das orthogonale Eigenvektorensystem $\mathfrak{x}'_\nu$ beziehen. Zu diesem Zwecke setzen wir:

$$\mathfrak{y} = \sum_\nu c_\nu \mathfrak{x}'_\nu.$$

Dann folgt:

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \sum_\nu c_\nu (\boldsymbol{\Phi}^1 . \mathfrak{x}'_\nu + \lambda \boldsymbol{\Phi}^2 . \mathfrak{x}'_\nu + \lambda^2 \boldsymbol{\Phi}^3 . \mathfrak{x}'_\nu + \cdots).$$

Um die in der Klammer auftretenden Vektoren auf das System der $\mathfrak{x}'_\nu$ zu transformieren, multiplizieren wir die Lösung skalar von rechts mit der Einheitsdyade $I = \sum_\nu \mathfrak{x}'_\nu \mathfrak{x}'_\nu$:

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \sum_\nu c_\nu \mathfrak{x}'_\nu (J^{(1)} + \lambda J^{(2)} + \lambda^2 J^{(3)} + \cdots),$$

wobei

$$J^{(m)} = \mathfrak{x}'_\nu . \boldsymbol{\Phi}^m . \mathfrak{x}'_\nu$$

oder

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \sum_\nu \frac{c_\nu}{\frac{1}{J} - \lambda} \mathfrak{x}'_\nu. \tag{9}$$

Diese Lösung liefert für $\lambda \neq \frac{1}{J}$ endliche Werte.

Für die zu (1) adjungierte Gleichung $(I - \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \mathfrak{x} = \mathfrak{y}$ ergeben sich durch analoge Betrachtungen die Lösungen

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}^1 . \mathfrak{y} + \lambda^2 \bar{\boldsymbol{\Phi}}^2 . \mathfrak{y} + \cdots$$

und

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \sum_\nu \frac{c_\nu}{\frac{1}{\bar{J}} - \lambda} {}'\mathfrak{x}_\nu; \quad \bar{J} = {}'\mathfrak{x}_\nu . \bar{\boldsymbol{\Phi}} . {}'\mathfrak{x}_\nu.$$

Für den Fall der Symmetrie von $\boldsymbol{\Phi}$ wird $\frac{1}{J} = \lambda_\nu$, so daß (9) übergeht in

$$\mathfrak{x} = \mathfrak{y} + \lambda \sum_\nu \frac{c_\nu}{\lambda_\nu - \lambda} \mathfrak{x}_\nu. \tag{10}$$

Symmetrisierung eines Gleichungssystems. Es ist möglich, aus dem unsymmetrischen System $(I - \lambda \boldsymbol{\Phi}) . \mathfrak{x} = \mathfrak{y}$ entweder durch Multiplikation mit $I - \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}$ oder durch Substitution von $\mathfrak{x} = (I - \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \bar{\mathfrak{x}}$ ein symmetrisches Gleichungssystem zu erzeugen:

1. $(I - \lambda (\boldsymbol{\Phi} + \bar{\boldsymbol{\Phi}}) + \lambda^2 \boldsymbol{\Phi} . \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \mathfrak{x} = (I - \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \mathfrak{y}$,
2. $(I - \lambda (\boldsymbol{\Phi} + \bar{\boldsymbol{\Phi}}) + \lambda^2 \boldsymbol{\Phi} . \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \bar{\mathfrak{x}} = \mathfrak{y}; \quad (I - \lambda \bar{\boldsymbol{\Phi}}) . \bar{\mathfrak{x}} = \mathfrak{x}.$

Im ersten Falle hat das neue System die gleiche Lösung wie das ursprüngliche, während der „freie Vektor" geändert ist; im zweiten aber bleibt der „freie Vektor" erhalten, dafür muß die Lösung der angegebenen Transformation unterworfen werden. In beiden Fällen hat der Tensor des neuen Systems die Gestalt

$$\boldsymbol{\Omega} = (\boldsymbol{\Phi} + \bar{\boldsymbol{\Phi}}) - \lambda \boldsymbol{\Phi} . \bar{\boldsymbol{\Phi}}, \tag{11}$$

die seine Symmetrie erkennen läßt.

Um den Zusammenhang der linearen Integralgleichung zweiter Art

$$\varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s,t)\,\varphi(t)\,dt = f(s)$$

mit dem oben betrachteten linearen Gleichungssystem zu erkennen, geht man folgendermaßen vor: Man teilt das Grundgebiet

$$a \leqq s,\ t \leqq b$$

in n^2 Teile, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, wobei eines dieser Teilquadrate durch die Koordinaten s_i, t_k für $i, k = 1 \ldots n$ festgelegt wird. Da die Integralgleichung für jeden Wert von s im Intervall (a, b) gilt, können wir schreiben:

$$\varphi(s_i) - \lambda \int_a^b K(s_i,t)\,\varphi(t)\,dt = f(s_i).$$

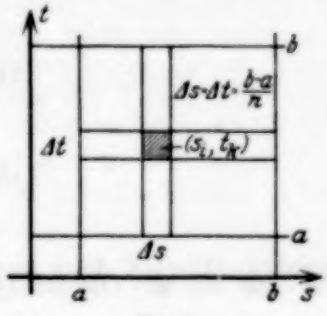


Fig. 1.

Benutzt man ferner die Definition des Integrals als Grenzwert einer Summe und erweitert man die Gleichung mit $\sqrt{\Delta s}$, so nimmt sie für endliche Quadratteilung die Form an:

$$\varphi(s_i)\sqrt{\Delta s} - \lambda \sum_{k=1}^{n} K(s_i,t_k)\sqrt{\Delta s}\sqrt{\Delta t}\,\varphi(t_k)\sqrt{\Delta t} = f(s_i)\sqrt{\Delta s}.$$

Durch die Substitutionen

$$\begin{aligned} f(s_i)\sqrt{\Delta s} &= b_i, \\ \varphi(s_i)\sqrt{\Delta s} &= x_i, \\ \varphi(t_k)\sqrt{\Delta t} &= x_k, \\ K(s_i,t_k)\sqrt{\Delta s}\sqrt{\Delta t} &= a_{ik} \end{aligned}$$

erhalten wir in der Tat ein Gleichungssystem der Gestalt (1), das für $n \to \infty$ in die Integralgleichung übergeht.

Wir können daher die mit Hilfe der Tensorsymbolik für endliche Gleichungssysteme erhaltenen Ergebnisse auf die Theorie der Integralgleichungen übertragen, wenn wir jenen Symbolen die folgenden Operationen der Integralgleichungstheorie entsprechen lassen:

$$\Phi \cdot \to \int_a^b K(s,t)\,[t]\,dt^*,$$

$$\bar{\Phi} \cdot \to \int_a^b K(t,s)\,[t]\,dt,$$

* $[s]$; $[t]$ willkürliche Funktionen von s und t.

$$\cdot \Phi \rightarrow \int_a^b K(s,t)\,[s]\,dt,$$

$$\cdot \Phi \cdot \rightarrow \int_a^b \int_a^b K(s,t)\,[s]\,[t]\,ds\,dt,$$

$$\Phi \cdot \Psi \cdot \rightarrow \int_a^b \int_a^b K(s,\varrho)\,G(\varrho,t)\,[t]\,d\varrho\,dt,$$

$$\Phi^n \cdot \rightarrow \int_a^b \cdots \int_a^b K(s,\varrho_1)\,K(\varrho_1,\varrho_2)\cdots$$

$$\cdots K(\varrho_{n-1},t)\,[t]\,d\varrho_1 \cdots d\varrho_{n-1}\,dt,$$

$$\bar{\Phi} \cdot \Phi \cdot \rightarrow \int_a^b \int_a^b K(r,s)\,K(r,t)\,[t]\,dr\,dt,$$

$$\Phi \cdot \bar{\Phi} \cdot \rightarrow \int_a^b \int_a^b K(s,r)\,K(t,r)\,[t]\,dr\,dt,$$

$$\bar{\Phi} \cdot\cdot \Phi = \Phi \cdot\cdot \bar{\Phi} = (\Phi \cdot \bar{\Phi})_I \rightarrow \int_a^b \int_a^b K(s,t)^2\,ds\,dt,$$

$$\mathfrak{x} \rightarrow \varphi(s),$$

$$\mathfrak{y} \rightarrow f(s),$$

$$\mathfrak{x} \cdot \mathfrak{y} \rightarrow \int_a^b \varphi(s)\,f(s)\,ds.$$

Wir schreiben mit Hilfe dieser Operatoren die Gleichungen (1) bis (11) um und erhalten die für die Lösungstheorie der Integralgleichungen charakteristischen Relationen. Aus (2) folgt

$$\varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s,t)\,\varphi(t)\,dt = 0$$

als homogene Integralgleichung zweiter Art mit den Eigenfunktionen $\varphi_\nu(s)$ und ihren Eigenwerten λ_ν, wobei bei Symmetrie des Kerns $K(s,t) = K(t,s)$ ebenso wie oben die Orthogonalität der Eigenfunktionen gefolgert werden kann. Für die Eigenwerte folgt aus (3):

$$\frac{1}{\lambda_\nu^m} = \int_a^b \int_a^b K^{(m)}(s,t)\,\varphi_\nu(s)\,\varphi_\nu(t)\,ds\,dt.$$

Die aus einem unsymmetrischen Kern $K(s,t)$ abgeleiteten symmetrischen Kerne $K'(s,t)$ und $'K(s,t)$ haben nach (4) die Gestalt

$$K'(s,t) = \int_a^b K(s,r)\,K(t,r)\,dr,$$

$$'K(s,t) = \int_a^b K(r,s)\,K(r,t)\,dr.$$

Ferner liefert (4):

$$\varphi_\nu'(s) = k_\nu^2 \int_a^b K'(s,t)\,\varphi_\nu'(t)\,dt,$$

$$'\varphi_\nu(s) = k_\nu^2 \int_a^b {}'K(s,t)\,'\varphi_\nu(t)\,dt,$$

wobei nach (5) zwischen den beiden adjungierten Eigenfunktionensystemen die Beziehungen

$$\varphi_\nu'(s) = k_\nu \int_a^b K(s,t)\,'\varphi_\nu(t)\,dt,$$

$$'\varphi_\nu(s) = k_\nu \int_a^b K(t,s)\,\varphi_\nu'(t)\,dt$$

bestehen, aus denen auf eine Entwicklung des Kerns nach Eigenfunktionen entsprechend (6) geschlossen werden kann:

$$K(s,t) = \sum_\nu \frac{\varphi_\nu'(s)\,'\varphi_\nu(t)}{k_\nu},$$

$$K(t,s) = \sum_\nu \frac{'\varphi_\nu(s)\,\varphi_\nu'(t)}{k_\nu}.$$

Das sind die bekannten von E. Schmidt eingeführten Kerndarstellungen, die im Symmetriefalle $K(s,t) = K(t,s)$ in

$$K(s,t) = \sum_\nu \frac{\varphi_\nu(s)\,\varphi_\nu(t)}{\lambda_\nu}$$

und für die Iterationen in

$$K_{(l+m)}(s,t) = \int_a^b K_{(l)}(s,\varrho)\,K_{(m)}(\varrho,t)\,d\varrho = \sum_\nu \frac{\varphi_\nu(s)\,\varphi_\nu(t)}{\lambda_\nu^{l+m}}$$

übergehen.

Für die inhomogene Integralgleichung

$$\varphi(s) - \lambda \int_a^b K(s,t)\,\varphi(t)\,dt) = f(s)$$

folgern wir aus (7) die Neumannsche Reihe in der Form:

$$\varphi(s) = f(s) + \lambda \int_a^b K_1(s,t)\,f(t)\,dt + \lambda^2 \int_a^b K_2(s,t)\,f(t)\,dt + \cdots;\ |\lambda| < |\lambda_1|,$$

deren Konvergenz am besten entsprechend (8c) durch

$$|\lambda| < \frac{1}{\sqrt{\int_a^b \int_a^b K^2(s,t)\, ds\, dt}}$$

festgelegt werden kann.

Durch eine analoge Umrechnung wie oben ergibt sich aus (9) die verallgemeinerte Schmidtsche Lösung

$$\varphi(s) = f(s) + \lambda \sum_\nu \frac{c_\nu}{\frac{1}{J} - \lambda} \varphi'_\nu(s); \quad J = \int_a^b \int_a^b K(s,t)\, \varphi'_\nu(s)\, \varphi'_\nu(t)\, ds\, dt,$$

die im Symmetriefalle in die unter dem Namen „Schmidtsche Lösung" bekannte Form analog (10)

$$\varphi(s) = f(s) + \lambda \sum_\nu \frac{c_\nu}{\lambda_\nu - \lambda} \varphi_\nu(s)$$

übergeht.

Der bei der Symmetrisierung einer Integralgleichung erzeugte symmetrische Kern hat nach (11) die Gestalt:

$$\Omega(s,t) = K(s,t) + K(t,s) - \lambda \int_a^b K(s,\varrho)\, K(t,\varrho)\, d\varrho.$$

Der Vorteil unserer Darstellung der Lösungstheorie der linearen Integralgleichungen zweiter Art liegt in der Wahl einer geeigneten Symbolik. Wenn auch dabei auf mathematische Strenge vielleicht nicht restlos Anspruch gemacht werden darf, so wird dieses Manko gewiß durch die rasche und bequeme Herleitung aller Sätze, von denen wir hier nur die wichtigsten herausgegriffen haben, wettgemacht.

Dresden, im Mai 1929.

Über die Methoden zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen.

Von **Valentin Kirejew** in Moskau.

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

Die Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen kann nach zwei indirekten Methoden bestimmt werden: erstens aus der Verdampfungswärme der reinen Komponenten und der Mischungswärme, und zweitens aus den entsprechenden Dampfdruckdaten von Gemischen. Die Theorie dieser Methoden, sowie die Definition dieser Größen war von den verschiedenen Forschern in einigen widersprechenden Formen gegeben, und der einzige Versuch der Zusammenstellung beider Methoden, der von Masing* angestellt war, hat zu dem Ergebnis der Unvereinbarkeit der Resultate geführt. In der vorliegenden Arbeit hat der Verfasser nach einer Verschärfung der Definition und der Theorie der Methoden, die Resultate der Berechnung nach beiden Methoden mit den direkten experimentellen Größen verglichen und die Übereinstimmung aller drei Reihen der Daten gezeigt, wobei die Berechnung aus Dampfdruckdaten, einer sehr großen Annäherung der Annahmen entsprechend, einige größere Abweichungen gibt. Die Größen der Verdampfungswärme von einzelnen Komponenten aus Gemischen, können in gewissen Fällen von ihren Verdampfungswärmen im reinen Zustand sehr verschieden sein.

Wir werden unsere Untersuchungen nur im Gebiet der binären Gemische führen. Es seien L die Größe der Verdampfungswärme, W die Größe der Mischungswärme, m die Zusammensetzung der Gemische in Molenbruch der zweiten Komponenten und p, V, T und R Dampfdruck, Volumen, Temperatur und die Gaskonstante. Alle Größen werden wir, wenn das Entgegengesetzte nicht besonders gezeigt ist, auf ein Mol der Gemische oder der Komponenten, dem von Lewis** eingeführten Begriff der partiellen Molargrößen entsprechend, beziehen, wobei wir diese Größen durch die Striche $'$ und $''$ auf die flüssigen oder dampfförmigen Phasen, und die Indices a und b auf die entsprechenden Komponenten beziehen, so daß z. B. L_{am} die Größe der partiellen molekularen Verdampfungswärme der Komponente a aus dem Gemisch, die $(1 - m)$ Molbruch dieser Komponente erhält, darstellt.

Da eine allgemeine Behandlung jetzt nicht möglich ist, werden wir weiter annehmen, daß die Dämpfe den Gesetzen der idealen Gasen folgen,

---

* H. Masing, ZS. f. phys. Chem. **81**, 223, 1913.

** J. N. Lewis, Ebenda **61**, 129, 1908. Siehe auch Lewis und Randall, Thermodynamics usw. New York 1923, und K. Herzfeld, Die klassische Thermodynamik. Handb. d. Phys., Bd. IX, S. 96. Berlin 1926.

ohne Volumenänderung beim Vermischen bleiben und gegen ihr Volumen das Volumen der flüssigen Phase vernachlässigbar klein ist, also daß

$$p \cdot \Delta V = RT. \tag{1}$$

Die Größe der Verdampfungswärme eines Gemisches L_m kann bestimmt werden aus den Verdampfungswärmen der Komponenten nach der Gleichung

$$L_m = (1 - m)\, L_{a\,m} + m L_{b\,m}, \tag{2}$$

wobei wir, wenn wir unter den Koeffizienten m die Zusammensetzung der flüssigen Phase verstehen, die Größe L'_m als die auf ein Mol bezogene Verdampfungswärme der ganzen Menge der gegebenen Gemische bekommen, welche wir als integrale Verdampfungswärme bezeichnen, zur Unterscheidung von der differentialen Verdampfungswärme, die aus der Gl. (2) erhalten wird, wenn wir unter m die Zusammensetzung der dampfförmigen Phase verstehen und wenn die Größe L''_m die Verdampfungswärme eines Mol der Dämpfe aus unserem Gemische darstellt. Wenn die Zusammensetzung beider Phasen gleich ist, fallen auch diese Verdampfungswärmen zusammen und es ist $L'_m = L''_m$. Experimentell sind die beiden Größen bestimmbar. Solche Messungen wurden von Tyrer* und später von Wrewsky** und von Faust und Littmann*** ausgeführt.

Als Grundlage der ersten Methode der indirekten Bestimmung der Verdampfungswärmen von Gemischen kann man die von Margules**** angegebene und von Wrewsky† entwickelte Beziehung annehmen, die bei einer konstanten Temperatur die Größe L'_m mit den Größen L_a und L_b der Verdampfungswärmen der Komponenten im reinen Zustand und seiner Mischungswärme W_m durch die Gleichung

$$L'_m = (1 - m)\, L_a + m L_m + W_m \tag{3}$$

verbindet. Bei der Zerlegung der Größe W_m in die partiellen molekularen Größen (sogenannte differentiale Mischungswärmen)

$$W_{a\,m} = W_m - m \frac{d W_m}{d m} \text{ und } W_{b\,m} = W_m + (1 - m) \frac{d W_m}{d m} \tag{4}$$

bekommen wir

$$L_m = (1 - m)\, (L_a + W_{a\,m}) + m\, (L_b + W_{b\,m}), \tag{5}$$

---

* D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. **99**, 1633, 1911; **101** 81, 1104, 1912; **103**, 517, 1913.

** M. S. Wrewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **59**, 69, 1927.

*** A. Faust, ZS. f. phys. Chem. **113**, 472, 1924.

**** M. Margules, Wiener Sitzungsber. **104** [2], 1243, 1895.

† M. S. Wrewski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 104, 1910; siehe auch ebenda **60**, 1662, 1928.

so daß die partiellen Verdampfungswärmen ausgedrückt werden durch

$$L_{am} = L_a + W_{am} \text{ und } L_{bm} = L_b + W_{bm}. \quad (6)$$

Diese Beziehungen (3) bis (6) sind jedoch von Masing* als unrichtig befunden.

Durch Betrachtung eines isothermischen zyklischen Prozesses kam Drucker** zu einer anderen Beziehung:

$$L_m = (1-m)L_a + mL_b + W_m - RT\left[(1-m)ln\frac{p_a}{p_{am}} + mln\frac{p_b}{p_{bm}}\right], \quad (7)$$

die der Gl. (3) entspricht, und ein ergänzendes Glied

$$-RT\left[(1-m)ln\frac{p_a}{p_{am}} + mln\frac{p_b}{p_{bm}}\right]$$

der Arbeit der isothermischen Ausdehnung des Dampfes der Komponenten mit den Dampfdrucken p_a und p_b in reinem Zustand bis zu ihren partiellen Dampfdrucken über den Gemischen enthält.

Meiner Meinung nach ist dieses ergänzende Glied unnötig. Um Platz zu sparen, wollen wir hier die theoretische Ableitung nicht berühren, jedoch werden wir seine Entbehrlichkeit schon a priori aus der Betrachtung der idealen Gemische, die dem Raoults Gesetz folgen, und insbesondere bei der Betrachtung ihrer partiellen Verdampfungswärmen beim $\lim m = 0$ und $\lim m = 1$ leicht erkennen können.

In der Tabelle 1 sind die Werte der Verdampfungswärmen von Benzol-Chloroform-Gemischen bei 25° C gegeben, die aus den Daten der direkten experimentellen Messungen von Tyrer*** (Spalte 2), sowie auch aus der Mischungswärme nach der graphischen Interpolation der Daten von Hirobe (Spalte 3) berechnet wurden. Die Zusammenstellung dieser beiden Spalten zeigt, meiner Meinung nach, eine gute Bestätigung der Gl. (3). Dasselbe zeigen auch die Spalten der Tabelle 2, die die entsprechenden Größen für Aceton-Chloroform-Gemische (als Vertreter von anomalen Gemischen) nach den Daten von Faust und Littmann**** für die Verdampfungswärme und von Hirobe† für die Mischungswärme geben.

---

* H. Masing, ZS. f. phys. Chem. **81**, 223, 1913.

** C. Drucker, Thermodynamik der Lösungen Handb. d. Phys. Bd. X, S. 422. Berlin 1926.

*** A. a. O.

**** A. Faust, ZS. f. phys. Chem. **113**, 472, 1924.

† H. Hirobe, Journ. Faculty of Sciences Imp. University Tokyo **1**, 155, 1926, Nr. 4.

Tabelle 1.
Verdampfungswärmen von Benzol-Chloroform-Gemischen in g-cal bei 25° C.

m' Chloroform	L'_m experim.	L'_m nach Gl. (3)	W_m interpol.	W_{am}	W_{bm}	L_{am} nach Gl. (5)	L_{bm} nach Gl. (5)	L''_m nach Gl. (4) u. (6)	L''_m nach Gl. (22)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	8080	8080	0	0	420	8080	7910	8080	8320
0,10	8090	8050	36	7	280	8080	7770	8040	8080
0,20	8080	8020	60	17	230	8090	7710	7980	8030
0,30	8080	7980	77	33	180	8110	7670	7920	7910
0,40	8080	7930	89	48	150	8120	7640	7850	7790
0,50	8030	7880	97	80	120	8160	7600	7780	7780
0,60	7990	7820	100	105	96	8180	7580	7720	7710
0,70	7900	7750	94	160	67	8240	7550	7650	7680
0,80	7780	7680	77	290	26	8370	7510	7580	7650
0,90	7650	7590	44	430	5	8510	7490	7530	7710
1,00	7490	7490	0	530	0	8640	7490	7490	7730

Tabelle 2.
Verdampfungswärmen von Aceton-Chloroform-Gemischen in g-cal bei 20 bis 25° C.

m' Chloroform	L'_m experim.	L'_m nach Gl. (3)	W_m interpol.	W_{am}	W_{bm}	L_{am} nach Gl. (5)	L_{bm} nach Gl. (5)	L''_m nach Gl. (4) u. (6)	L''_m nach Gl. (22)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,00	8100	8100	0	0	1250	8100	9330	8100	7820
0,10	—	8223	125	13	1130	8110	9210	8160	7860
0,20	—	8331	235	25	1070	8120	9150	8230	7890
0,30	—	8427	333	45	1000	8140	9080	8310	7880
0,40	—	8504	412	162	790	8260	8870	8430	7980
0,50	8400	8550	460	300	620	8400	8700	8540	8020
0,60	—	8565	477	600	400	8700	8480	8570	7990
0,70	—	8511	425	950	200	9050	8280	8460	7960
0,80	—	8404	320	1370	75	9470	8150	8320	7920
0,90	—	8254	172	1500	33	9600	8110	8210	7810
1,00	8080	8080	0	1790	0	9890	8080	8080	7760

In den Spalten 5 bis 8 beider Tabellen sind auch die nach den Gleichungen (4) und (6) graphisch bestimmten Werte von W_{am}, W_{bm} und die aus ihnen berechneten Werte von L_{am} und L_{bm} für diese Gemische gegeben.

Was die partiellen Verdampfungswärmen betrifft, so können sie auch unmittelbar aus der gesamten Verdampfungswärme von Gemischen bestimmt werden. Aus der Gl. (3) erhalten wir bei konstanter Temperatur

$$\frac{dW_m}{dm} = \frac{dL_m}{dm} + L_a - L_b, \tag{8}$$

die mit der Gl. (4) leicht die Beziehung

$$L_{am} = L_m - m\,\frac{dL_m}{dm} \text{ und } L_{bm} = L_m + (1-m)\,\frac{dL_m}{dm} \qquad (9)$$

ergibt, welche Lewis auf einem anderen Wege bekommen hat. So können die partiellen Verdampfungswärmen (analog den entsprechenden Mischungswärmen) auch graphisch leicht bestimmt werden, und die Tangenten an den Kurven $L_m = f(m)$ im Punkte m schneiden auf den Ordinaten $m = 0$ und $m = 1$ Abschnitte ab, die den Größen L_{am} und L_{bm} gleich sind.

Nach der zweiten indirekten Methode, aus den Dampfdruckdaten, kann die Verdampfungswärme durch die Gleichung

$$L = RT^2\,\frac{d\ln p}{dT} \qquad (10)$$

bestimmt werden, die der Gleichung von Clausius-Clapeyron für reine Flüssigkeiten analog ist. Jedoch ist in diesem Falle durch L die differentielle Verdampfungswärme L''_m bestimmt und für den Übergang auf die integrale Verdampfungswärme L'_m zwecks Vergleichung mit den oben erwähnten, nach der ersten Methode erhaltenen Werten, müssen wir auch die partiellen Verdampfungswärmen der Komponenten kennen. Die letzteren können nach der Gl. (9), sowie auch unmittelbar aus den Daten für die partiellen Dampfdrucke berechnet werden. In unserem Falle gelten nach Planck* die Beziehungen, welche mit unseren Annahmen und Bezeichnungen als

$$\frac{L_{am}}{T^2}\,dT - \frac{\Delta V_m}{T}\,dp_m - \varphi'_m\,\frac{dm'}{(1-m')^2} + \varphi''_m\,\frac{dm''}{(1-m'')^2} = 0 \qquad (11)$$

$$\frac{L_{bm}}{T^2}\,dT - \frac{\Delta V_m}{T}\,dp_m + \varphi'_m\,\frac{dm'}{(1-m')m'} - \varphi''_m\,\frac{dm''}{(1-m'')m''} = 0 \qquad (12)$$

geschrieben werden können, wo

$$\varphi' = n'_n\,\frac{\partial^2 \Phi'}{\partial n'_a \partial n'_b} \quad \text{und} \quad \varphi'' = n''_a\,\frac{\partial^2 \Phi''}{\partial n''_a \partial n''_b} \qquad (13)$$

und Φ' und Φ'' die auf die Einheit der Masse bezogene Größe der charakteristischen Funktion der flüssigen und dampfförmigen Phasen, und n_a und n_b die molekulare Menge jeder Komponente in der gegebenen Phase darstellen.

* M. Planck, Thermodynamik, 6. Aufl., S. 200, Gl. (170) u. (171). Berlin 1921.

Da für ideale Gase die Größe der charakteristischen Funktion nach Planck* durch die Gleichung

$$\Phi = \sum n_a \left(\psi - R \ln \frac{n_a}{n_a + n_b} \right) \tag{14}$$

bestimmt wird, wo ψ eine Funktion der Temperatur und des Druckes, nicht aber der Menge n_1 und n_2 ist, so können wir durch Differentiation dieser Gleichung finden, daß dann

$$\frac{\partial^2 \Phi''}{\partial n_a'' \partial n_b''} = \frac{R}{n_a'' + n_b''} \tag{15}$$

ist, und weiter bekommen wir mit der Annahme (I) aus Gl. (11) und (12)

$$\frac{L_{am}}{T^2} dt - \frac{R dp_m}{p_m} - \varphi_m' \frac{dm'}{(1-m')^2} + \frac{R dm''}{1-m''} = 0 \tag{16}$$

$$\frac{L_{bm}}{T^2} dt - \frac{R dp_m}{p_m} + \varphi_m' \frac{dm'}{(1-m')m'} - \frac{R dm''}{m''} = 0. \tag{17}$$

Betrachten wir ferner unsere Gemische bei einer konstanten Zusammensetzung der flüssigen Phase, so daß $dm' = 0$, so haben wir

$$\frac{L_{am}}{RT^2} dt - d \ln p_m - d \ln (1 - m'') = 0 \tag{18}$$

$$\frac{L_{bm}}{RT^2} dt - d \ln p_m - d \ln m'' = 0. \tag{19}$$

Setzen wir weiter für m'' und $1 - m''$ ihre Werte aus Dampfdruckdaten

$$m'' = \frac{p_{bm}}{p_m}; \quad 1 - m'' = \frac{p_{am}}{p_m} \tag{20}$$

ein, so bekommen wir

$$L_{am} = RT^2 \frac{d \ln p_{am}}{dt} \text{ und } L_{bm} = RT^2 \frac{d \ln p_{bm}}{dt}. \tag{21}$$

Mit Hilfe der Aktivität hat Lewis diese Beziehungen auf einem anderen Wege gefunden. Aus der Gl. (3) bis (6) und der Gleichung von Kirchhoff für die Verdünnungswärmen, kann man auch, wie es von Wrewsky** gezeigt wurde, zu den Beziehungen (21) kommen, jedoch sollten wir für unseren Zweck der Gegenüberstellung beider Methoden

* M. Planck, Thermodynamik, 6. Aufl., S. 223, Gl. 199a. Berlin 1921.
** M. S. Wrewsky, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 104, 1910.

einen Weg vorziehen, der nicht auf den Resultaten der ersten Methode gegründet ist. Darum habe ich hier diesen, wie mir scheint, neuen Weg der Ableitung der Gl. (21) angeführt. Aus ihr können wir leicht mit der Gl. (2), auch

$$L''_m = RT^2 \frac{d \ln p_m}{dt} \tag{22}$$

erhalten.

In der Spalte 9 der Tabellen sind die Werte von L''_m, die aus den Werten von L'_m der Spalte 3 nach der Gl. (4) und (6) berechnet sind, und in der Spalte 10 die Werte derselben Größe L''_m, die aus Dampfdruckdaten von Schmidt* nach der Gl. (22) für dieselben Gemische abgeleitet werden, gegeben, wobei ich der großen Empfindlichkeit der Größe L gegen die Genauigkeit der Dampfdruckdaten entsprechend, für einige Temperaturen in der Nähe mit 25° einige Mittelwerte berechnete. Die Gegenüberstellung der Spalten zeigt, daß die nach dieser Methode erhaltenen Resultate größere Abweichungen haben als die aus der Mischungswärme berechneten, jedoch sind diese Abweichungen nicht so groß, daß daraus die Unrichtigkeit der Gl. (22) gefolgert werden könnte. Wahrscheinlich können sie meistenteils durch die Abweichungen der Dämpfe vom idealen Gaszustande und die große Empfindlichkeit von L''_m erklärt werden. Jedoch können, dem möglichen Gange dieser Abweichungen mit m'' entsprechend, diese Daten zur Vermittlung von $\frac{dL}{dm}$ kaum dienen. Die experimentelle Bestimmung der entsprechenden Dampfdichten würde uns die Möglichkeit geben, die Genauigkeit dieser Gleichungen zu vergrößern**.

Die erhaltenen Resultate widerlegen nicht nur die Ergebnisse von Masing über die Unvereinbarkeit beider indirekten Methoden, sondern bestätigen die Zulässigkeit beider Methoden aus dem Vergleich der Resultate mit den direkten experimentellen Daten, wobei allerdings in unseren Beispielen nach der ersten Methode einige genauere Resultate erhalten wurden.

---

* G. C. Schmidt, ZS. f. phys. Chem. **121**, 239, 1926.

** Die Ungenauigkeit der zweiten Methode überschreitet nicht die Größe der Unterschiede der experimentellen Werte der verschiedenen Autoren. So z. B. beträgt für Chloroform bei 20° C die Verdampfungswärme nach Tyrer 7540 cal, nach Faust und Littmann 8080 (vgl. Tabelle 1 und 2) und nach Kurbatow 7800 cal. (Bei der Berechnung war natürlich derjenige Wert angenommen, welcher der Reihe der Daten der Verdampfungswärme für Gemische entspricht.)

Es ist klar, daß die betrachteten Beziehungen leicht auch auf die innere Verdampfungswärme, sowie meistenteils auf Gemische mit mehr als zwei Komponenten erweitert werden können.

Wie die Spalten 5 bis 8 zeigen, können die Größen der partiellen Verdampfungswärmen L_{am} und L_{bm} in Grenzfällen ganz beträchtlich von denen der Komponenten im reinen Zustand verschieden sein und die Größen W_{am} und W_{bn}, welchen man gewöhnlich vernachlässigbare Werte zuschreibt, können ein Drittel der Größe der Verdampfungswärme und sogar mehr erreichen.

Moskau, (Woronzowo Pole), Karpow Institut für Chemie, den 25. Juni 1929.

Kausalgesetz und Quantenmechanik.

Von **Leopold Infeld** in Warschau.

(Eingegangen am 16. Juli 1929.)

Es wird auf Grund einer Analyse der Heisenbergschen und Kellnerschen Gedankenexperimente gezeigt, daß es unmöglich ist, dem Problem der Entscheidung zwischen Kausalität und Akausalität in der Quantenmechanik einen physikalischen Sinn zuzuordnen.

Die von Heisenberg* aufgestellten Ungenauigkeitsrelationen werden bekanntlich als ein Versagen des Kausalgesetzes für die Mikrovorgänge in der Quantenmechanik interpretiert. Demgegenüber zeigt Kellner**, daß die wellenmechanischen Gleichungen Schrödingers auf die strenge Gültigkeit des Kausalgesetzes hinweisen. Ist es möglich, zwischen diesen entgegengesetzten Standpunkten zu entscheiden? Es wird hier die Beantwortung dieser Frage versucht und zu diesem Zwecke zunächst (§ 1) Bekanntes über Kausalgesetz und Messungen in der Makrophysik kurz formuliert.

§ 1. Das Kausalgesetz in der Physik. Es sei der Anfangszustand eines Systems durch Messungen bestimmt. Sind die Gesetze, die das gegebene System beherrschen, bekannt, so läßt sich der Zustand des Systems in einem späteren Zeitpunkte voraussagen und dieser vorausgesagte Zustand durch Messungen verifizieren. Diese Tatsache wird stets als die Anwendung des Kausalgesetzes in der Physik betrachtet.

Es sei zunächst zu der genannten Formulierung folgendes zugefügt: Durch jede Messung werden nur Grenzen angegeben, in denen die Größen, die den Zustand des Systems bestimmen, enthalten sind. Dann können aber nur Grenzen vorausgesagt werden, in denen sich die Zustandsgrößen zu irgend einer späteren Zeit befinden. Daher läßt sich auf Grund von Messungen die strenge Gültigkeit des Kausalgesetzes nicht beweisen.

Es sei zwecks Bestimmung des Anfangszustandes eines Systems eine Reihe von Messungen mit stets wachsender Genauigkeit ausgeführt. Man erhält auf diese Weise eine Folge von Grenzen. In den immer kleineren, durch diese Grenzen gebildeten Intervallen ist der Anfangszustand enthalten. Dieser Folge von Grenzen kann eine andere Folge von Grenzen, in denen der vorausgesagte Endzustand enthalten sein soll, zugeordnet werden. Soll das Kausalgesetz seine strenge Gültigkeit bewahren, dann

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927; N. Bohr, Naturwissenschaften **16**, 245, 1928.

** G. W. Kellner, ZS. f. Phys. **55**, 44, 1929.

müssen die Resultate der stets genaueren Messungen in den stets engeren vorausgesagten Intervallen enthalten sein. Ist das nicht der Fall, dann wird immer an der Voraussetzung der strengen Kausalität festgehalten und nach neuen Beziehungen, die den Anfangs- und Endzustand verknüpfen, gesucht. Es sei bemerkt, daß die Folge der immer genaueren Messungen auch aus theoretischen Gründen infolge der Brownschen Bewegungen der Meßinstrumente begrenzt sein muß.

§ 2. Über die Bestimmung der mikrophysikalischen Größen. Alle physikalischen Größen werden (wie Eddington bemerkt*) auf Grund von Manipulationen, deren Resultate sie darstellen, bestimmt. Jede physikalische Größe kann entweder durch Messungen, die zu ihrer Auffindung führen, oder auch als Funktion meßbarer Größen gewonnen werden. Dies gilt aber nur für physikalische Größen in der Makrophysik. Es ist in der Tat nicht möglich (wie noch näher ausgeführt wird), dem Orte eines Elektrons in ähnlicher Weise wie dem Orte eines Massenpunktes einen physikalischen Sinn zuzuschreiben. Dies erhellt aus der Analyse des Heisenbergschen Gedankenexperimentes, das zur Bestimmung des Elektronenortes führen soll. Nach Heisenberg kann man sich die Bestimmung des Elektronenortes denken, indem man das Elektron beleuchtet und unter einem Gammastrahlmikroskop betrachtet. Die Genauigkeit, mit der die Raumkoordinaten bestimmt werden, hängt von der Wellenlänge des benutzten Lichtes ab. Dies Experiment, wie es von Heisenberg geschildert wird, genügt aber nicht, um die Raumkoordinaten des Elektrons zu bestimmen. Die Messungen in der Mikrophysik lassen sich nicht durch die makrophysikalischen Meßmethoden beschreiben. Dies ist zu ersehen, wenn folgender Umstand in Betracht gezogen wird: Um den Ort des Elektrons bestimmen zu können, genügt es nicht, das gestreute Licht wahrzunehmen. Die Zuordnung der Koordinatenzahlen kann nur durch Feststellung von Koinzidenz und Abstand stattfinden, also durch eine Messung, die in der Makrophysik (z. B. bei der Bestimmung des Ortes eines materiellen Punktes) mit einem starren Stabe ausgeführt sein würde. In der wirklichen Welt, wie sie von uns begriffen wird, in der alle Körper aus Elektronen und Protonen bestehen, ersieht man nicht, welches konkrete Bild der Bestimmung der Entfernung zweier Elektronen zugeordnet werden könnte. Der Begriff des starren Stabes verliert hier jeden Sinn, und die Bestimmung der

* A. S. Eddington, Relativitätstheorie in mathem. Behandlung, S. 317. Berlin, Springer, 1925.

Koordinaten kann nicht als Resultat von gedachten Operationen betrachtet werden.

Nach Heisenberg können durch dasselbe Verfahren (Beleuchten des Elektrons) die Impulskomponenten des Elektrons gefunden werden. Ist die Wellenlänge genügend groß, um den Comptoneffekt vernachlässigen zu dürfen, dann ist die Geschwindigkeit auf Grund des Dopplereffektes durch die Messung der Wellenlänge des einfallenden und des zerstreuten Lichtes zu bestimmen. Diese indirekte Messung des Impulses des Elektrons hat einen anderen Charakter als die von Heisenberg beschriebene Ortsbestimmung. Die Messung des Impulses, die der Koordinatenmessung entsprechen würde (und die wir im folgenden als direkte Messung bezeichnen wollen), würde auf der Bestimmung der Koordinaten in den benachbarten Zeitmomenten und auf der Ermittlung der Geschwindigkeit beruhen. Diese direkte Messung des Impulses würde aber keinen physikalischen Sinn haben. Aus den früher erörterten Gründen kann man sich die Durchführung dieser Messung ohne räumliche Koinzidenz und ohne Bestimmung des Raumintervalls nicht denken. Wir können aber mit unseren Begriffen, durch welche wir die Welt aufbauen, die Instrumente, die den starren Stäben der Makrophysik entsprechen würden, nicht beschreiben, und daher können wir uns auch die Ausführung der direkten Messung der Geschwindigkeit des Elektrons nicht denken. Zur indirekten Messung ist man aber in der Makrophysik nur durch die Identität der Resultate der direkten und indirekten Messung berechtigt. Hat aber, wie im Falle der Impulsbestimmung des Elektrons, die direkte Methode keinen physikalischen Sinn, dann lassen sich auch die Resultate, die durch die Manipulationen auf indirektem Wege erhalten worden sind, physikalisch anschaulich nicht interpretieren.

Diese Bemerkungen führen zu den folgenden allgemeinen Folgerungen:

Die in der Physik auftretenden Größen, die die Mikrozustände beschreiben (z. B. Lage und Impuls eines Atoms, Elektrons oder Protons), können nicht als Resultate physikalischer, direkter Messungen angesehen werden. Die direkten Messungen sind nicht nur unausführbar, sondern wir können uns die Ausführung dieser Messungen nicht denken, weil eben die Welt für uns aus den genannten Elementen aufgebaut ist.

Ich glaube, daß man Heisenbergs Behauptung*, daß „alle Begriffe, die in der klassischen Theorie zur Beschreibung eines mechanischen

* W. Heisenberg, l. c. S. 179.

Systems verwendet werden, sich auch für atomare Vorgänge analog den klassischen Begriffen exakt definieren lassen", nicht zustimmen kann. Es ist eben das Ziel unserer Bemerkungen, zu zeigen, daß die Begriffe, die die atomaren Vorgänge beschreiben, sich analog den klassischen Begriffen nicht definieren lassen.

Nicht nur Aussagen über die Atombahn des Elektrons*, sondern auch Aussagen über Atomradius, Elektronenort usw. haben keinen direkten physikalischen Sinn und bilden nur eine (oft nützliche) Ausdrucksweise, durch die die funktionellen Beziehungen zwischen makrophysikalischen meßbaren Größen erfaßt werden. Die Beziehungen in der Makrophysik sind durch Experimente und Messungen festgelegt. Die Mikrophysik dagegen wird von uns auf diese Weise konstruiert, daß die Anwendung der Statistik zu den makrophysikalischen Größen führen soll. Wird z. B. Gasdruck oder Intensität der Spektrallinien gemessen, so verlieren diese makrophysikalischen Begriffe völlig ihren Sinn, wenn die Zahl der Atome sehr klein wird und z. B. gegen Eins strebt. Auch die vorher benutzten Größen (wie z. B. Lage des Elektrons) verlieren gänzlich ihren Sinn, da hier weder die statistische Methode anwendbar, noch die Ausführung einer direkten Messung denkbar ist.

§ 3. Über die Anwendung des Kausalgesetzes in der Mikrophysik. In der Gegenüberstellung der Heisenbergschen und Schrödingerschen Interpretation der Grundbegriffe der Quantenmechanik erblickt man die Gegenüberstellung von Akausalität und Kausalität. Wie aus Heisenbergs Betrachtungen folgt, sind die Fehlergrenzen, mit denen der Anfangszustand bestimmt wird, durch die „Ungenauigkeitsrelationen" verbunden, daher ist aus theoretischen Gründen der Anfangszustand nie genau gegeben. Es läßt sich dann auch die Zukunft nicht voraussagen, und daher verliert hier das Kausalgesetz seine Gültigkeit.

Kellner zeigt dagegen, daß die Schrödingersche Interpretation der ψ_i-Funktionen auf den kausalen Zusammenhang der Zustände des Elektrons hinweist. Kellners Betrachtungen können kurz auf folgende Weise zusammengefaßt werden: Strahlt ein Elektron, so erlöschen nach einer (theoretisch unendlich) langen Zeit alle höheren Eigenschwingungen und es bleibt nur die den Zustand des Elektrons charakterisierende Funktion ψ_1. Der Anfangszustand des Elektrons ist dann nach einer sehr langen Zeit völlig bestimmt. Beleuchtet man das Elektron, so kann man die Wirkung der Strahlung und daher den Endzustand des Elektrons

* W. Heisenberg, l. c. S. 176.

genau aus den Schrödingerschen Gleichungen berechnen, im Einklang also mit dem Kausalgesetz.

Zunächst soll zur Heisenbergschen Betrachtung folgendes bemerkt werden: Die Beschränkung der Genauigkeit der Bestimmungen des Anfangszustandes würde nicht gegen das Kausalgesetz, sondern gegen seine strenge Fassung sprechen (§ 1). Auch in der Makrophysik ist die Genauigkeit der Bestimmung des Anfangszustandes aus theoretischen Gründen (Brownsche Bewegung der Meßinstrumente) beschränkt. Das Wesentliche aber ersehen wir darin, daß wir uns die Bestimmung des Anfangszustandes des Elektrons überhaupt nicht denken können. In diesem Falle darf aber das Kriterium der kausalen oder akausalen Ereignisfolge nicht angewandt werden.

Dasselbe gilt auch für die Kellnersche Betrachtung. Der Anfangszustand ist durch das „unendlich lange Warten" bestimmt. Dann kann der Endzustand berechnet werden. Der berechnete Endzustand läßt sich aber durch Ausführung einer entsprechenden Messung nicht verifizieren, da sich die Ausführung der Messung nicht denken läßt. Dann läßt sich aber der Begriff der Kausalität, wie er in der Physik angewandt und hier (§ 1) formuliert wurde, in die Mikrophysik nicht übertragen.

Die Mikrophysik wird durch uns konstruiert, und die Größen, durch die sie charakterisiert wird, können differentiellen (wie bei Schrödinger) oder algebraischen (wie bei Heisenberg) Gleichungen genügen. Der Unterschied hängt mit der Kausalität nicht zusammen, da der Begriff der Kausalität im Gebiet der Mikrophysik nicht angewandt werden kann. Führen die beiden mikrophysikalischen Interpretationen zu denselben makrophysikalischen Folgerungen, dann hat das Problem der Entscheidung zwischen ihnen keinen physikalischen Sinn, da man sich die Experimente, die zu dieser Entscheidung führen könnten, nicht vorstellen kann.

Durch dieselben Begriffe, durch die wir das Meßbare und Beobachtbare in der Makrophysik beschrieben, wird von uns auch die Mikrophysik beschrieben. Es darf aber diesen Begriffen beim Übergange zur Mikrophysik nicht derselbe physikalische Sinn zugeordnet werden. Der Begriff der Ortsbestimmung und der Kausalität läßt sich auf die Vorgänge im Atom in dieser Form, wie er in der Makrophysik angewandt wird, nicht übertragen.

Warschau, Institut für theoretische Mechanik an der Universität.

Die Theorie der intermittierenden Wirkung und die Serienspektren.

Von **Kulesh Chandra Kar** in Calcutta.

(Eingegangen am 9. Juni 1929.)

In der vorliegenden Arbeit will der Verfasser einen neuen Standpunkt zur Betrachtung der Bohrschen Sprünge von einem Niveau zu einem anderen aufweisen, der auf der Theorie der intermittierenden Wirkung beruht, wie sie der Verfasser* früher für einige Fälle bei verschiedenen Gelegenheiten entwickelt hat.

Der lineare Oszillator. In einer früheren Arbeit habe ich gezeigt**, daß, wenn ein durch die Gleichung

$$\ddot{x} + 2b\dot{x} + \lambda^2 x = 0 \tag{1}$$

gegebenes System zu einer Zeit $t = t'$ einen Impuls erfährt, durch den es die Geschwindigkeit u_t erlangt, die Verschiebung des Systems zu irgend einer Zeit t gegeben ist durch die Beziehung

$$x_t = \frac{u_{t'}}{p} \cdot e^{-b(t-t')} \sin p\,(t - t'), \tag{2}$$

wo $p^2 = \lambda^2 - b^2$ ist.

Unter Vernachlässigung der Dämpfung erhalten wir

$$x_t = \frac{u_{t'}}{\lambda} \sin \lambda\,(t - t'). \tag{3}$$

Durch Differentiation ergibt sich daraus die Geschwindigkeit bei t:

$$\dot{x}_t = u_{t'} \cdot \cos \lambda\,(t - t'). \tag{4}$$

Wirkt eine Reihe gleicher Impulse (u) auf das System in gleichen Zeitintervallen (τ), die gleich der Eigenperiode des Systems sind, so ist die potentielle und kinetische Energie nach n solchen Stößen

$$\tfrac{1}{2}\lambda^2 x^2_{(n+e)\tau} = \tfrac{1}{2}u^2 [\sin^2 \lambda\,(n + e)\tau + \sin^2 \lambda\,(n - 1 + e)\tau + \cdots], \tag{5}$$

$$\tfrac{1}{2}\dot{x}^2_{(n+e)\tau} = \tfrac{1}{2}u^2 [\cos^2 \lambda\,(n + e)\tau + \cos^2 \lambda\,(n - 1 + e)\tau + \cdots] \tag{6}$$

und wegen der Beziehung $\lambda\tau = 2\pi$

$$\tfrac{1}{2}\lambda^2 x^2_{(n+e)\tau} = \tfrac{1}{2}u^2 n \sin^2 \lambda t, \tag{7}$$

$$\tfrac{1}{2}\dot{x}^2_{(n+e)\tau} = \tfrac{1}{2}u^2 n \cos^2 \lambda t, \tag{8}$$

wo $t = e\tau$ ist. Die Gesamtenergie nach n Impulsen ist also

$$W_n = \tfrac{1}{2}u^2 n. \tag{9}$$

---

* K. C. Kar, Phys. ZS. **24**, 63, 1923; Phys. Rev. **21**, 672, 1923; K. C. Kar und M. Ghosh, Phys. ZS. **29**, 143, 1928; K. C. Kar und R. C. Mazumdar, ZS. f. Phys. **53**, 308, 1929; M. Ghosh, Phys. ZS. **30**, 160, 1929.

** K. C. Kar, l. c.

Ist die jedesmal mitgeteilte Energie gleich $h\nu$, d. h. $\frac{1}{2}u^2 = h\nu$, wo $\nu = \frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{\tau}$, so haben wir

$$W_n = n h \nu. \tag{10}$$

An dieser Stelle möchte ich eine sehr interessante Angelegenheit über den linearen Oszillator diskutieren, die wahrscheinlich einiges Licht auf das Wesen eines „Quants" wirft. Aus den Gleichungen (3) und (4) erhalten wir nach n Impulsen

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{\lambda}\left[\sin\lambda(n+e)\tau + \sin\lambda(n-1+e)\tau + \cdots\right], \tag{11}$$

$$\dot{x}_{(n+e)\tau} = u\left[\cos\lambda(n+e)\tau + \cos\lambda(n-1+e)\tau + \cdots\right]. \tag{12}$$

Nach Summation vermittelst der Beziehung $\lambda\tau = 2\pi$ erhalten wir

$$x_{(n+e)\tau} = \frac{u}{\lambda} n \sin\lambda t, \tag{13}$$

$$\dot{x}_{(n+e)\tau} = u \,.\, n \,.\cos\lambda t, \tag{14}$$

wo $e\tau = t$ ist.

Durch Vereinigung der beiden Gleichungen (13) und (14) erhalten wir wie oben die Gesamtenergie nach n Impulsen:

$$W_n = \tfrac{1}{2}u^2 n^2. \tag{15}$$

Oder weiter, wenn die jeweils mitgeteilte Energie $h\nu = \frac{1}{2}u^2$ ist, aus (15)

$$W_n = n^2 h\nu, \tag{16}$$

was von dem gewöhnlichen, oben in (10) erhaltenen Wert abweicht. Nach dem Grunde dafür braucht man jedoch nicht lange zu suchen. Nehmen wir als Ergebnis dieser Reihe von Wechselwirkungen zwischen dem in Frage stehenden linearen Oszillator und den Quanten an, daß die Energie des Oszillators jedesmal um den gleichen Betrag wächst, so erhalten wir Gleichung (10). Setzen wir dagegen gleichen Geschwindigkeitszuwachs beim Oszillator voraus, so erhalten wir für seine Energie nach n aufeinanderfolgenden Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie die Gleichung (16).

Der Rotator. Es möge hier darauf hingewiesen werden, daß beim linearen Oszillator die Frequenz durch den stoßweisen Zuwachs der Geschwindigkeit oder Energie nicht geändert wird. Beim Rotator wird dagegen bei jeder Energievergrößerung die Winkelgeschwindigkeit und damit die Frequenz verändert. Für diesen Fall läßt sich die Bewegungsgleichung folgendermaßen schreiben:

$$\ddot{\Phi} + \lambda\Phi = 0. \tag{17}$$

Da für diesen Fall $\lambda = 0$ ist, hat das System nur kinetische Energie, die gleich $\frac{1}{2} J \dot{\Phi}^2$ ist, wo J das Trägheitsmoment und $\dot{\Phi}$ die Winkelgeschwindigkeit bedeuten. Nach n Impulsen haben wir wie in (12)

$$\dot{\Phi}_n = \dot{\Phi} [\cos \lambda (n + e) \tau_n + \cos \lambda (n - 1 + e) \tau_{n-1} + \cdots], \quad (18)$$

wo $\dot{\Phi}_n$ die Winkelgeschwindigkeit nach n Impulsen, $\dot{\Phi}$ die jedesmal mitgeteilte Winkelgeschwindigkeit ist und τ_n, τ_{n-1} usw. die verschiedenen Zeitintervalle (gleich der doppelten entsprechenden Periode) sind. Da λ gleich Null ist, wird jedes Glied dieser Reihe gleich Eins, und wir haben daher

$$\dot{\Phi}_n = n \dot{\Phi}. \quad (19)$$

Kombinieren wir diese Gleichung mit

$$W_n = \tfrac{1}{2} J \dot{\Phi}_n^2, \quad (20)$$

so erhalten wir

$$W_n = n^2 \tfrac{1}{2} J \dot{\Phi}^2, \quad (21)$$

wo W_n die Energie nach n Impulsen ist. Man muß beachten, daß in diesem Falle, wo die Intervalle τ_n, τ_{n-1} usw. verschieden sind, auch die in den einzelnen Zeiträumen ankommenden Energien verschieden sind. Wir haben

$$\tau_n = \frac{4\pi}{\dot{\Phi}_n} = \frac{4\pi}{n \dot{\Phi}}; \quad (22)$$

das gibt zusammen mit Gleichung (21)

$$\frac{1}{n} W_n \tau_n = 2 \pi J \dot{\Phi} \text{ (const)}. \quad (23)$$

Wir haben also die allgemeine Gleichung*

$$\frac{1}{n} W_n \tau_n = \frac{1}{n-1} W_{n-1} \tau_{n-1} = \cdots = h, \quad (24)$$

wo h die Plancksche Konstante ist. Ehe wir weiter gehen, wollen wir einen kleinen Abstecher machen und Gleichung (24) auf den Fall eines linearen Oszillators anwenden. In diesem Falle haben wir $\tau_n = \tau_{n-1} = \cdots = \frac{1}{\nu}$ und daher $W_n = n h \nu$, weswegen die jedesmal mitgeteilte Energie $h\nu$ ist. Kehren wir zum Rotator zurück, so ergibt sich aus Gleichung (21)

$$W_n = 2 n^2 \cdot \frac{\frac{1}{4} J^2 \dot{\Phi}^4}{J \dot{\Phi}^2}. \quad (25)$$

* Diese Beziehung folgt aus der Theorie von S. C. Kar (Phil. Mag. **45**, März 1923) und auch aus dem Adiabatenprinzip, wie später gezeigt werden wird.

Setzen wir nun $W = \frac{1}{2} J \dot{\Phi}^2$, so erhalten wir

$$W_n = 2 n^2 \frac{W^2}{J \dot{\Phi}^2} \tag{26}$$

oder mit Gleichung (22)

$$W_n = \frac{n^2 W^2 \tau^2}{8 \pi^2 J}. \tag{27}$$

Aus (24) ergibt sich $W_1 \tau_1 = h$, und daher wird aus (27)

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 J}. \tag{28}$$

Aus (18) ergibt sich wie beim linearen Oszillator

$$\dot{\Phi}_n^2 = \dot{\Phi}^2 [\cos^2 \lambda (n + e) \tau_n + \cos^2 \lambda (n - 1 + e) \tau_{n-1} + \cdots], \tag{29}$$

und wenn wir $\lambda = 0$ setzen,

$$\dot{\Phi}_n^2 = n \dot{\Phi}^2. \tag{30}$$

Nach derselben Schlußweise wie oben erhalten wir unter Benutzung von Gleichung (30)

$$W_n = \frac{n h^2}{8 \pi^2 J}, \tag{31}$$

was von dem in (28) gefundenen W_n verschieden ist. Dies Ergebnis läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß der Quantenstoß jedesmal dem Rotator wie einem linearen Oszillator gleiche Energie zuführt. Wenn jedoch die gewöhnlichen Ausdrücke für die Energien eines linearen Oszillators und Rotators richtig sein sollen, muß man annehmen, daß die Quanten die Eigenschaft haben, einem linearen Oszillator gleiche Energien und einem Rotator gleiche Geschwindigkeiten mitzuteilen. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß, wenn die dem Rotator jedesmal mitgeteilten Energien einander gleich sind, die Zeitintervalle dann auch gleich sein müssen [vgl. Gleichung (24)]. Aber mit dem Energiezuwachs ändert sich auch die Frequenz des Rotators. Es ist also keine einfache Beziehung zwischen den Rotationsgeschwindigkeiten des Rotators vorhanden.

Die Bohr-Sommerfeldsche Ellipse. In diesem Abschnitt wollen wir von der Behandlung einer Bohrschen Kreisbahn absehen, da sie nur einen Spezialfall der Ellipse darstellt. Die bekannte Differentialgleichung für die Bewegung eines Elektrons längs einer Ellipse, in deren einem Brennpunkt sich der Kern befindet, lautet:

$$\frac{d^2}{d \Phi^2} \left(u - \frac{e^2}{p^2}\right) + \left(u - \frac{e^2}{p^2}\right) = 0, \tag{32}$$

wo u der reziproke Abstand zwischen Elektron und Kern, e die Elektronenladung und p der Impuls ($r^2\dot{\Phi}$) ist. Man sieht leicht, daß man diese Differentialgleichung in Φ als Spezialfall von Gleichung (1) erhalten kann, wenn man $dt = d\Phi$, $\lambda = 1$ und $b = 0$ setzt. Wir haben also wie in Gleichung (3)

$$\left(u - \frac{e^2}{p^2}\right)_{\Phi} = \left[\frac{d}{d\Phi}\left(u - \frac{e^2}{p^2}\right)\right]_{\Phi'} \sin(\Phi - \Phi') \tag{33}$$

und durch Differentiation

$$\left[\frac{d}{d\Phi}\left(u - \frac{e^2}{p^2}\right)\right]_{\Phi} = \left[\frac{d}{d\Phi}\left(u - \frac{e^2}{p^2}\right)\right]_{\Phi'} \cos(\Phi - \Phi'). \tag{34}$$

In dieser Gleichung (34) ist e konstant, und der Impuls p hängt nicht von Φ ab; daher läßt sich die Gleichung folgendermaßen schreiben:

$$\left(\frac{du}{d\Phi}\right)_{\Phi} = \left(\frac{du}{d\Phi}\right)_{\Phi'} \cos(\Phi - \Phi'). \tag{35}$$

Wir wollen jetzt voraussetzen, daß bei jeder Wechselwirkung zwischen einem Quant und dem sich in einer Ellipse bewegenden Elektron das Quant dem Elektron $\frac{du}{d\Phi}$ mitteilt, wovon die physikalische Bedeutung später klar werden wird. Wenn jetzt also eine Reihe von Wechselwirkungen nach jeder zweiten Umdrehung des Elektrons in derselben Bahn, d. h. nach je 4π stattfindet, so werden sich nach n solchen Wechselwirkungen die Elektronen in der n-ten Bahn befinden, und wir haben dann

$$\left(\frac{du}{d\Phi}\right)_n = \left(\frac{du}{d\Phi}\right)(\cos 0 + \cos 4\pi + \cdots n \text{ Glieder}) \tag{36}$$

oder

$$\left(\frac{du}{d\Phi}\right)_n = n\left(\frac{du}{d\Phi}\right). \tag{37}$$

Setzen wir $u = \frac{1}{r}$, so erhalten wir

$$\frac{1}{r_n^2}\left(\frac{dr}{d\Phi}\right)_n = n\frac{1}{r^2}\left(\frac{dr}{d\Phi}\right); \tag{38}$$

d. h.

$$r_n^2\frac{\dot{\Phi}_n}{\dot{r}_n} = \frac{1}{n}r^2\frac{\dot{\Phi}}{\dot{r}}. \tag{39}$$

Die Konstante p in Gleichung (34) hat in den verschiedenen Niveaus verschiedene Werte. Wir wollen annehmen

$$p_n = n \cdot p \tag{40}$$

oder, mit anderen Worten,

$$r_n^2\dot{\Phi}_n = n \cdot r^2\dot{\Phi}. \tag{41}$$

Durch Kombination dieser Gleichung (41) mit Gleichung (39) erhalten wir

$$\dot{r}_n = n^2 \dot{r} \tag{42}$$

und durch Integrieren

$$r_n = n^2 r; \tag{43}$$

damit ergibt sich, wenn a_n die große Halbachse der n-ten Ellipse ist,

$$a_n = n^2 a, \tag{44}$$

die wohlbekannte Beziehung für die Bohrschen Sprünge. Andererseits haben wir aus (41) und (43)

$$\dot{\Phi}_n = \frac{1}{n^3} \dot{\Phi}. \tag{45}$$

Wenn die Gleichungen (42) und (43) für alle Werte von Φ gelten, so sind die Ellipsen einander alle ähnlich und haben denselben Brennpunkt, d. h. $\varepsilon_n = \varepsilon$, wo ε die Exzentrizität der Ellipse bedeutet. Wir haben daher an den Endpunkten der großen Achse

$$\left.\begin{aligned} \dot{\Phi}_n^2 &= \frac{1+\varepsilon}{(1-\varepsilon)^3} \cdot \frac{4\pi^2}{T_n^2}, \\ \dot{\Phi}^2 &= \frac{1+\varepsilon}{(1-\varepsilon)^3} \cdot \frac{4\pi^2}{T^2}, \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

wo T_n und T die entsprechenden Perioden sind. Wir erhalten so mit Hilfe der Gleichungen (45) und (46) die wohlbekannte Beziehung

$$T_n = n^3 T. \tag{47}$$

Andererseits erhalten wir mittels der Beziehungen (40) und (41) aus (37)

$$r_n \dot{\Phi}_n = \frac{1}{n} r \dot{\Phi}, \tag{48}$$

d. h.

$$\nu_n = \frac{1}{n} \nu. \tag{49}$$

Es folgt also aus dem Vorangegangenen, daß die Elektronen durch jede Wechselwirkung zwischen Quant und Elektron eine plötzliche Änderung der linearen Geschwindigkeit und einen plötzlichen Platzwechsel von einer Ellipse zu einer anderen mit gleicher Exzentrizität erleiden.

Wir haben nun in der Apside der n-ten Ellipse

$$W_n = -\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} \cdot W_n(\text{kin}), \tag{50}$$

wo W_n die Gesamtenergie, W_n (kin) die kinetische Energie in der Apside und ε die Exzentrizität der Ellipse bedeutet. Wenn wir den Wert von W_n (kin) einsetzen, so haben wir

$$W_n = -\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\frac{1}{2} m r_n^2 \dot{\Phi}_n^2, \tag{51}$$

wo m die Elektronenmasse bedeutet und r_n und $\dot{\Phi}_n$ schon erklärte Größen sind. Daraus haben wir mittels Gleichung (48)

$$W_n = -\frac{1}{n^2}\cdot\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\cdot\frac{1}{2} m r^2 \dot{\Phi}^2, \tag{52}$$

d. h.

$$W_n = -\frac{1}{n^2}\frac{\frac{1}{8} m \dot{\Phi}^2 . m^2 r^6 \dot{\Phi}^4}{W_{\text{kin}}^2}\cdot\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \tag{53}$$

wo $W_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m r^2 \dot{\Phi}^2$ ist.

Aus den bekannten Eigenschaften der Ellipse läßt sich beweisen, daß in den Apsiden

$$m^2 r^6 \dot{\Phi}^4 = e^4 (1+\varepsilon)^2 \tag{54}$$

und

$$\dot{\Phi}^2 = \frac{16\pi^2}{\tau^2}\cdot\frac{1+\varepsilon}{(1-\varepsilon)^3} \tag{55}$$

ist, wo e die Elektronenladung und τ die Zeit zwischen zwei Wechselwirkungen bedeutet, die gleich der doppelten entsprechenden Periode ist. Durch Vereinigung der Gleichungen (53), (54) und (55) erhalten wir

$$W_n = -\frac{1}{n^2}\frac{2 m \pi^2 e^4}{W_{\text{kin}}^2 \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)^2 \tau^2}. \tag{56}$$

Man muß beachten, daß $W_{\text{kin}}\cdot\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}$ $(= W)$ die Gesamtenergie ist, die das Elektron nach der ersten Wechselwirkung mit dem Quant hat, und τ das entsprechende Intervall. Daher läßt sich Gleichung (56) in der Form schreiben

$$W_n = \frac{k}{n^2}, \tag{57}$$

wo k konstant ist.

Nach Gleichung (47) haben wir

$$\tau_n = n^3 \tau; \tag{58}$$

daher erhalten wir aus (57) und (58)

$$\frac{1}{n} W_n \tau_n = k\tau \,(\text{const}); \tag{59}$$

das beweist die Gültigkeit der allgemeinen Gleichung (24) für den Fall einer Ellipse. Gleichung (56) wird damit

$$W_n = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}, \tag{60}$$

das ist die Bohr-Sommerfeldsche Formel.

Ehe wir zum Falle der relativistischen Ellipse übergehen, wollen wir noch bemerken, daß wir ähnlich wie beim linearen Oszillator und Rotator [vgl. die Gleichungen (16) und (29)] einen anderen Ausdruck für die Energie im n-ten Niveau der Ellipse ableiten können. Da das aber in diesem Falle keine physikalische Bedeutung hat, gehen wir auf die nähere Besprechung nicht ein.

Relativistische Ellipse. Die Differentialgleichung für die relativistische Ellipse lautet*

$$\frac{d^2}{d\Phi^2}(u - c_1) + \gamma^2 (u - c_1) = 0, \tag{61}$$

wo

$$\gamma^2 = 1 - \frac{e^4}{p^2 c^2} \quad \text{und} \quad c_1 = \frac{m_0 e^2}{\gamma^2 p^2}\left(1 + \frac{W}{m_0 c^2}\right)$$

ist, wenn p den Drehimpuls, c die Lichtgeschwindigkeit, W die Gesamtenergie des Systems, m_0 die Ruhemasse des Elektrons und e die Elektronenladung bedeuten. Aus Gleichung (33) wird für diesen Fall

$$(u - c_1)_\Phi = \left[\frac{d}{d\Phi}(u - c_1)\right]_{\Phi'} \sin\gamma(\Phi - \Phi'). \tag{62}$$

Daraus ergibt sich durch Differentiation

$$\left[\frac{d}{d\Phi}(u - c_1)\right]_\Phi = \left[\frac{d}{d\Phi}(u - c_1)\right]_{\Phi'} \cos\gamma(\Phi - \Phi'). \tag{63}$$

Da nun c_1 auf jeder Bahn eine Konstante ist, gilt

$$\left(\frac{du}{d\Phi}\right)_\Phi = \left(\frac{du}{d\Phi}\right)_{\Phi'} \cos\gamma(\Phi - \Phi'). \tag{64}$$

Daher ist wie vorher nach n Wechselwirkungen zwischen Quanten und Elektron

$$r_n^2 \frac{\dot{\Phi}_n}{\dot{r}_n} = \frac{1}{n} r^2 \frac{\dot{\Phi}}{\dot{r}}. \tag{65}$$

Wenn wir jedoch nach Sommerfeld auch für die relativistische Ellipse [vgl. Gleichung (41)]

$$r_n^2 \dot{\Phi}_n = n r^2 \dot{\Phi} \tag{66}$$

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., oder Ann. d. Phys. 51, 1, 1916.

setzen, so erhalten wir wie oben durch Kombinieren der Gleichungen (65) und (66)

$$r_n \dot{\Phi}_n = \frac{1}{n} r \dot{\Phi}. \tag{67}$$

Also beträgt die potentielle Energie der n-ten Ellipse in den Apsiden

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{r_n} = -m_n r_n^2 \dot{\Phi}_n^2, \tag{68}$$

oder unter Benutzung der bekannten Beziehung $m_n = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta_n^2}}$, wo $\beta_n = \frac{r_n \dot{\Phi}_n}{c}$ bedeutet,

$$E_{\text{pot}} = -\frac{m_0 c^2 \beta_n^2}{\sqrt{1-\beta_n^2}}. \tag{69}$$

Ferner gilt für die relativistische Ellipse

$$E_{\text{kin}} = c^2 m_0 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_n^2}} - 1 \right). \tag{70}$$

Also gilt für die gesamte Energie in der n-ten Ellipse

$$W_n = m_0 c^2 \left[\frac{1}{(1-\beta_n^2)^{1/2}} - 1 - \frac{\beta_n^2}{(1-\beta_n^2)^{1/2}} \right] \tag{71}$$

oder vereinfacht

$$1 + \frac{W_n}{m_0 c^2} = (1-\beta_n^2)^{1/2}. \tag{72}$$

Dies ist der Sommerfeldsche Ausdruck* für die Energie in einer relativistischen Kreisbahn.

Da Gleichung (66) für den relativistischen Fall nur näherungsweise gilt, so gilt auch die Energiegleichung (72) nur angenähert. Wir gehen jetzt dazu über, einen strengen Beweis für den Energieausdruck des Elektrons auf der n-ten relativistischen Ellipse zu liefern. Es wird sich zeigen, daß der abgeleitete Ausdruck mit den früher schon auf anderem Wege von S. C. Kar** gefundenen vollkommen übereinstimmt.

Benutzt man die gewöhnlichen Eigenschaften der Keplerschen Ellipsenbewegung, so läßt sich leicht zeigen, daß für die (nicht-relativistische) n-te Ellipse

$$T_n W_n = \frac{\pi p_n}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \tag{73}$$

ist, wo T_n die Periode, W_n die Gesamtenergie, p_n das Impulsmoment

* A. Sommerfeld, Atombau usw., 3. Aufl., S. 577.
** S. C. Kar, Phil. Mag. **45**, März 1923.

und ε die Exzentrizität bedeuten. Für eine relativistische Ellipse lautet die entsprechende Beziehung *

$$T_n W_n = \frac{\pi \sqrt{p_n^2 - p_0^2}}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}}, \tag{74}$$

wo $p_0 = \frac{e^2}{c}$, mit der elektrischen Ladung e und der Lichtgeschwindigkeit c.

Wir haben im Laufe dieser Untersuchung schon gefunden, daß Gleichung (24) für den linearen Oszillator, den Rotator und die gewöhnliche Ellipse gilt. Wenn wir nun auch ihre Gültigkeit für die relativistische Ellipse annehmen, so erhalten wir durch Kombination der Gleichungen (24) und (74)

$$\frac{2\pi \sqrt{p_n^2 - p_0^2}}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} = n h. \tag{75}$$

Andererseits ergibt sich aus der reinen relativistischen Dynamik (vgl. zum Beweise Sommerfeld, Ann. d. Phys. **51**, 1916)

$$1 + \frac{W_n}{m_0 c^2} = \sqrt{\frac{p_n^2 - p_0^2}{p_n^2 - \varepsilon^2 p_0^2}} = (\text{etwa})\ \sqrt{s_n}, \tag{76}$$

wo m_0 die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet; die übrigen Zeichen sind schon erklärt worden. Aus dieser Gleichung (76) erhalten wir

$$\frac{p_n^2 - p_0^2}{1 - \varepsilon^2} = \frac{s_n p_0^2}{1 - s_n} \tag{77}$$

und daher aus (75) und (77)

$$2\pi \sqrt{\frac{s_n p_0^2}{1 - s_n}} = n h \tag{78}$$

oder

$$s_n = \frac{n^2 h^2}{n^2 h^2 + 4\pi^2 p_0^2}. \tag{79}$$

Daher aus (76)

$$1 + \frac{W_n}{m_0 c^2} = \frac{n h}{\sqrt{n^2 h^2 + 4\pi^2 p_0^2}}, \tag{80}$$

und nach einfachen Transformationen

$$\frac{W_n}{m_0 c^2} = -\frac{2\pi^2 e^4}{c^2 n^2 h^2} + \frac{6\pi^4 e^8}{c^4 n^4 h^4} - \cdots, \tag{81}$$

ebenso, wie schon von S. C. Kar gefunden (l. c.).

* Die Berechtigung zur Benutzung dieser Beziehung wird später diskutiert werden.

Bemerkenswert ist, daß die für die Energie des Elektrons in einer relativistischen Ellipse abgeleitete Formel keinerlei Erklärung für die Feinstruktur liefert.

Die Ehrenfestsche Adiabatenhypothese. Nach dem von Ehrenfest* ausgesprochenen Adiabatenprinzip gilt

$$2\,T\,.\,\overline{E_{\text{kin}}} = \text{const}, \tag{82}$$

wo T die Periode und $\overline{E_{\text{kin}}}$ die mittlere kinetische Energie ist. Aus der obigen Gleichung läßt sich leicht beweisen (vgl. Ehrenfest, l. c.), daß in der n-ten Bahn

$$2\,T_n\,(\overline{E_{\text{kin}}})_n = n\,h \tag{83}$$

gilt, wo h die Plancksche Konstante ist.

Stellt die Bahn einen Kreis dar, so ist $(\overline{E_{\text{kin}}})_n = W_n$, wo W_n die Gesamtenergie in der n-ten Bahn bedeutet. Wir haben also

$$2\,T_n\,W_n = n\,h, \tag{84}$$

woraus sich Gleichung (24) leicht ableiten läßt, wenn wir uns daran erinnern, daß $\tau_n = 2\,T_n$. Es sei hier bemerkt, daß für ein in einer elliptischen Bahn bewegtes Elektron die Periode gegeben ist durch (vgl. S. C. Kar, l. c.)

$$T_n = \pi\sqrt{\frac{m}{2}}\,\frac{e^2}{W_n^{3/2}}, \tag{85}$$

wo m und e Masse und Ladung des Elektrons sind und W_n die Gesamtenergie. Durch Verbindung dieser Gleichung mit dem Quantenausdruck für die Energie des n-ten Niveaus findet man leicht, daß die Gleichung (24) auch für die nicht-relativistische Ellipse richtig ist. Daher ist die Gleichung (24), die aus der vorliegenden Theorie abgeleitet worden ist, in Übereinstimmung mit dem Adiabatenprinzip von Ehrenfest.

Die Sommerfeldsche Theorie. Der erste Einwand, den S. C. Kar (l. c.) gegen die Sommerfeldsche Quantelungsmethode erhoben hat, ist der, daß sie von Grund auf von der Planckschen verschieden ist. So ist nach Planck in einem $2f$-dimensionalen Phasenraum $\int\int\int dp_1\,dq_1\,dp_2\,dq_2 \ldots dp_f\,dq_f = h^f$. Sommerfeld dagegen nimmt an, daß jedes Paar dieser f Momente und Lagekoordinaten von allen übrigen unabhängig ist und setzt daher $\int p_1\,dq_1 = n_1 h$, $\int p_2\,dq_2 = n_2 h$ usf. Daher ergibt sich die Sommerfeldsche Definition von h nicht aus der Planckschen als notwendige Folge. Nun könnte man nach dem oben Gesagten erwarten, daß ein Unterschied zwischen den Ausdrücken

* P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **51**, 327, 1916.

für die Energie existiert, wie sie einerseits aus der Sommerfeldschen Theorie und andererseits aus der S. C. Karschen oder der vorliegenden, die auf der Planckschen Definition von h fußen, abgeleitet werden. Andererseits findet sich eine Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Theorien bis zur gewöhnlichen nicht-relativistischen Ellipse. Der Grund für diese bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Sommerfeld und anderen trotz des fundamentalen Unterschiedes in der Definition ist schon von S. C. Kar in seiner oben zitierten Arbeit gegeben worden, indem er die Hamiltonsche Gleichung in der bilinearen Form ansetzt. Es ist überflüssig, dies hier noch einmal auseinanderzusetzen.

Auch für den Fall der relativistischen Ellipse hat Sommerfeld

$$2\pi p_n = n_1 h \tag{86}$$

gesetzt, wo p_n den Impuls bedeutet. Im vorigen Abschnitt haben wir gezeigt, wie wir durch eine ähnliche Annahme aus der vorliegenden Theorie auch den Sommerfeldschen Ausdruck für die Energie (ohne Aufspaltung) im n-ten Niveau erhalten können. Man muß aber zugeben, daß diese Annahme von Sommerfeld an der wichtigen Tatsache vorübergeht, daß die unterste Grenze für p $p_0 = \frac{e^2}{c}$ ist. Dieser Einwand wurde zuerst von Planck* erhoben, der versuchsweise statt (86)

$$2\pi (p_n - p_0) = n_1 h \tag{87}$$

vorschlug. Jedoch hat S. C. Kar gezeigt (l. c.), daß es dynamisch

$$2\pi \sqrt{p_n^2 - p_0^2} = n_1 h \tag{88}$$

heißen muß. Der dritte Einwand gegen die Sommerfeldsche Methode der relativistischen Berechnung ist der, daß er $\int p_\Phi d\Phi$ zwischen den Grenzen 0 und 2π genommen hat. Mit anderen Worten, er hat eine doppelte Periode in seiner relativistischen elliptischen Bewegung angenommen, welche Annahme jedoch keine dynamische Begründung zu haben scheint. Dynamisch hat Φ keine unabhängige Periode. Es wächst stetig. Die Periode muß daher aus der Periode von r, dem Radiusvektor, d. h. von r_{min} bis r_{min} über r_{max} berechnet werden.

Die Theorie von S. C. Kar. S. C. Kar hat gezeigt, daß für die relativistische Ellipse $2\pi \sqrt{\frac{p_n^2 - p_0^2}{1 - \varepsilon^2}} = nh$ gilt, wo n die Energiequantenzahl (d. h. für die n-te Ellipse) ist. Nehmen wir nun die Gültigkeit der Gleichung (24) auch für den Fall der relativistischen Ellipse an,

* M. Planck, Ann. d. Phys. 52, 491, 1917.

so erhalten wir Gleichung (74). Wir finden also eine allgemeine Übereinstimmung der vorliegenden Theorie mit der von S. C. Kar.

Zeeman- und Starkeffekt. Wird ein Elektron, das sich in einer Ellipsenbahn um seinen Kern bewegt, in ein Magnetfeld von der Stärke H gebracht, so wird es zu seiner elliptischen Bewegung eine Larmorpräzession ausführen, deren Frequenz $\frac{eH}{4\pi mc}$ ist, wo c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Das System hat also zwei Bewegungsarten. Die Gesamtenergie des Systems ist auf diese beiden aufgeteilt. Die jeder von ihnen entsprechende Energie erhält man aus der Fundamentalgleichung (24) unserer Theorie der intermittierenden Wechselwirkung. Durch Addition der beiden so erhaltenen Energien finden wir die bekannte Formel für den Zeemaneffekt. Andererseits wird das Elektron in einem elektrischen Felde von der Stärke F eine zusätzliche säkulare Bewegung mit der Frequenz $\frac{3F}{8\pi^2 m} \cdot \frac{nh}{e}$ haben. Durch Anwendung der Gleichung (24) auf beide Bewegungen erhalten wir die bekannten Formeln für den Starkeffekt.

Schlußbetrachtung. Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß die vorliegende Theorie vor anderen insofern gewisse Vorteile aufweist, als sie z. B. zeigt, daß das Quant einem linearen Oszillator gleiche Energie, einem Rotator dagegen gleiche Winkelgeschwindigkeit mitteilen kann. Dies wirft wahrscheinlich, wie schon gesagt wurde, einiges Licht auf die Natur des Quants. Nehmen wir weiter an, daß die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Quanten in gleichen Zeitintervallen, die von der doppelten Periode der Elektronenbahn abweichen, stattfinden, so erhalten wir aus dieser Theorie für die Rydbergkonstante Werte, die Einfache, Vielfache und Teile des bekannten Wertes ergeben. So scheint diese Theorie zu einer allgemeineren Formel der Serienspektren zu führen. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die (hier benutzte) Idee, einem Elektron, das sich in einer Ellipsenbahn bewegt, intermittierend Geschwindigkeit und Verschiebung mitzuteilen, keineswegs mit dem Einsteinschen Gedanken unverträglich ist, daß $h\nu$ ein Impuls der Frequenz ν ist, der sich mit der großen Geschwindigkeit des Lichtes bewegt.

Calcutta, Indien, Physical Laboratory, Presidency College, Mai 1929.

Über einen Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Unschärfe und Struktur der Elementarteilchen und eine hierauf begründete Berechnung der Massen von Proton und Elektron.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 15. August 1929.)

§ 1. Der Elektronenradius nach der klassischen Elektronentheorie und nach der Quantenmechanik; Zusammenhang mit der Heisenbergschen Unschärferelation; Aufstellung der Hypothese der elementaren Unschärfe. § 2. Anwendung der Hypothese auf das Lichtquantum; Radius und Impuls von Elektron und Proton; Übertragung auf das Neutron; Ableitung der Quantelung des Drehimpulses und des Elektronenspins. § 3. Die Umwandlung von Materie in Strahlung und umgekehrt; angenäherte Berechnung des Massenverhältnisses von Proton und Elektron; verfeinerte Berechnung derselben Größe; Betrachtungen über die Höhenstrahlung. § 4. Die Eddingtonsche Theorie des Elementarquantums; das Verhältnis von Neutronenradius zum Gravitationsradius desselben; geometrischer Deutungsversuch dieser Zahl im 16dimensionalen Raum; Berechnung der Masse des Neutrons; Berechnung der Massen von Proton und Elektron; Berechnung der kürzesten Wellenlänge der Höhenstrahlung.

§ 1. In der klassischen Elektronentheorie hat die Frage nach der Struktur des Elektrons einen ganz bestimmten Sinn. Man denkt sich das Elektron als individuelle Ladungsanhäufung derart, daß das ruhende Elektron durch eine bestimmte räumliche Dichteverteilung ϱ seiner elektrischen Ladung e definiert ist, während im bewegten Elektron diese Ladungsanhäufung als Ganzes fortschreitet, wobei ihre Verteilung eine Modifikation erfahren kann. Nimmt man speziell an, daß das ruhende Elektron eine kugelsymmetrische elektrische Struktur besitzt, dann läßt sich dieselbe durch eine einzige physikalische Konstante von der Dimension einer Länge definieren, die man zweckmäßig als den „Radius“ des Elektrons zu bezeichnen haben wird.

Eine Berechnung des Elektronenradius r_e läßt sich ausführen, wenn die Ruhenergie E_e des Elektrons und die Gestalt der Funktion $\varrho(r)$ bekannt sind, vorausgesetzt, daß diese Ruhenergie ausschließlich elektrostatischen Ursprunges ist. Es besteht nämlich die Relation

$$E_e = \frac{e^2}{k r_e}, \tag{1}$$

worin k eine numerische Konstante bedeutet, die sich aus der Definition der Funktion $\varrho(r)$ ergibt. Da nach der Relativitätstheorie zwischen der Ruhenergie und der Ruhmasse m_e die Beziehung

$$E_e = m_e c^2 \tag{2}$$

besteht, folgt aus (1) und (2)

$$r_e = \frac{e^2}{k\, m_e c^2}, \tag{3}$$

woraus sich r_e berechnen läßt, wenn k, m_e und e bekannt sind. Bekanntlich erhält man aus (3) (je nach der Annahme über k) für das Elektron einen Wert von r_e von der Größenordnung 10^{-13} cm.

Den Radius des Protons r_p erhält man aus (3), wenn man darin statt m_e die Masse des Protons m_p einsetzt*. Es gilt also, wie bekannt:

$$\frac{r_e}{r_p} = \frac{m_p}{m_e} = \mu, \tag{4}$$

worin μ das Massenverhältnis von Proton und Elektron nach den neuesten Daten** gleich 1838 ± 1 bzw. gleich 1846 ± 2 ist, je nachdem, ob man spektroskopische oder Ablenkungsversuche zugrunde legt.

Diese scheinbar sehr einfache Sachlage ist durch die neuere Quantentheorie sehr wesentlich kompliziert worden. Wir wissen heute, daß es nicht sinnvoll ist, wenn man sich von der Bewegung des Elektrons ein klassisch anschauliches Bild in dem gekennzeichneten Sinne macht. Die Lösung der quantenmechanischen Gleichungen liefert nicht die „Bahnkurve" des mechanisch bewegten Elektrons, sondern eine stetige Raumfunktion ψ, die Schrödingersche Funktion. Die naheliegendste und anschaulichste Deutung dieser Sachlage ist die von Schrödinger gegebene, die auf dem Boden der extremen Kontinuumstheorie steht; das bewegte Elektron ist in Wirklichkeit eine Ladungswolke mit kontinuierlicher Ladungsdichte, die im wesentlichen durch $|\psi|^2$ bestimmt ist. Die Tatsache, daß man elektrische Korpuskeln, d. h. auf sehr kleine Bezirke konzentrierte elektrische Ladungen, die im Laufe der Zeit nicht auseinander fließen, experimentell feststellen kann, scheint dieser Deutung unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenzusetzen.

---

* Dabei wird angenommen, daß ϱ für Proton und Elektron die gleiche Funktion ist also k den gleichen Wert hat.

** R. T. Birge, Values of the general physical constants, Phys. Rev. Suppl. **1**, July 1929.

Um diesen zu entgehen, ist man bekanntlich zu der statistischen Deutung der Wellenmechanik übergegangen, die im diametralen Gegensatz zu der ersteren der radikalen Diskontinuumsvorstellung entspricht. Danach wird das Elektron als punktförmig gedacht und angenommen, daß durch die quantenmechanischen Gleichungen der Ort dieses punktförmigen Elektrons nicht exakt bestimmt ist, sondern nur eine Wahrscheinlichkeit für ihn angegeben werden kann, die im wesentlichen durch $|\psi|^2$ dargestellt wird. Aber auch diese Deutung stößt vom Standpunkt der Feldphysik auf unüberbrückbare Schwierigkeiten, was schon daraus klar hervorgeht, daß die Einführung eines punktförmigen Elektrons eine unendlich große räumliche Energiedichte, also eine mit der Feldphysik unvereinbare Folgerung mit sich zieht.

Zu den wichtigsten prinzipiellen Erkenntnissen der Quantenmechanik gehört die von der Unmöglichkeit der vollkommen scharfen Festlegung sämtlicher Bestimmungsstücke eines korpuskularen Gebildes, die auf der unvermeidlichen endlichen Wechselwirkung zwischen Objekt und Beobachtungsmittel beruht. Mathematisch drückt sich dies in den Heisenbergschen Unschärferelationen aus, die behaupten, daß die gleichzeitige Ermittlung zweier im Sinne der klassischen Mechanik kanonisch konjugierten Größen q und p nur mit gewissen Unschärfen Δq und Δp möglich ist, die durch das Plancksche h so bestimmt werden, daß Beziehungen von der Form

$$\Delta q \, \Delta p \sim h \tag{5}$$

gelten. Dies heißt insbesondere, daß die absolut scharfe Bestimmung der einen der beiden Größen q nur dann möglich ist, wenn man auf die Bestimmung der ihr zugeordneten Größe p überhaupt verzichtet. Demnach ist es zum Beispiel im Prinzip möglich, den Ort des punktförmigen Elektrons zu irgend einer Zeit mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen, wenn man auf die gleichzeitige Bestimmung der Geschwindigkeit desselben verzichtet.

Wollen wir die oben erwähnten Schwierigkeiten, die sich der Konzeption eines punktförmigen Elektrons entgegenstellen, beseitigen, so müssen wir irgendwie auf die Vorstellungen der klassischen Elektronentheorie zurückgreifen und dem Elektron eine minimale räumliche Ausdehnung oder einen „Radius“ zuschreiben. Das würde aber heißen, daß selbst dann, wenn wir auf die Festlegung des Impulses völlig verzichten, der Ort des Elektrons nur mit einer elementaren Unschärfe bestimmbar sein kann, die offenbar mit der minimalen räumlichen Erstreckung oder

dem Radius des Elektrons identisch ist. Nennen wir diese, auf die Koordinaten bezügliche elementare Unschärfe q_0, dann ordnet die Relation (5) derselben eine Größe p_0 derart zu, daß die Beziehung

$$q_0 \cdot p_0 = h \tag{6}$$

besteht. Diese Beziehung wollen wir folgendermaßen deuten.

Die Heisenbergsche Unschärferelation kann für ein beliebiges System mit n Freiheitsgraden bekanntlich geometrisch so ausgesprochen werden, daß der $2n$-dimensionale Phasenraum des Systems eine natürliche Zellstruktur mit einem Strukturelement von der Größe h^n besitzt, derart, daß die Lage des Phasenpunktes im Phasenraum nur insoweit bestimmt werden kann, als sich angeben läßt, in welcher dieser nach irgend einem Prinzip numerierten Zellen der Phasenpunkt zu irgend einer Zeit sitzt. Wir wollen diese Aussage nun verschärfen, indem wir behaupten, daß nicht nur der q-p-Phasenraum des Systems eine solche natürliche Zellstruktur besitzt, sondern, daß sowohl der Konfigurationsraum oder q-Raum als auch der Impuls oder p-Raum des Systems gesondert eine Zellstruktur bestimmter Art besitzt, dann, wenn das System ein „Elementarpartikel" ist. Die Kantenlängen der Elementarzellen q_0 und p_0 sollen hierbei der Gleichung (6) genügen.

Die Zellstruktur des Konfigurationsraumes bedeutet offenbar, daß die Lage des Phasenpunktes in diesem Raum nur insoweit definiert ist, als die Zelle von der Kantenlänge q_0 angegeben werden kann, in der er sich gerade befindet, was augenscheinlich mit der obigen Behauptung zusammenfällt, daß q_0 die Lineardimension oder bei allseitiger Symmetrie den Radius des räumlich ausgedehnten Korpuskels darstellt. Die Zellstruktur des Impulsraumes bedeutet, daß auch der Impuls nur insoweit definierbar ist, als man aussagen kann, in welcher Elementarzelle des p-Raumes der Phasenpunkt des Systems in diesem Raume sitzt. Das heißt aber, daß der Impuls des Korpuskels mit einem feineren Maßstabe als einem solchen mit der Einheit p_0 nicht gemessen werden kann oder daß er uns stets nur als ganzzahliges Vielfaches der Größe p_0 erscheint. Die Zellstruktur des p-Raumes ist also gleichbedeutend mit einer Quantelung des Impulses der Elementarpartikel.

Im Sinne der Hamilton-Jacobischen Theorie kann man auch Energie und Zeit als kanonisch konjugierte Größen auffassen. Für dieses Paar von Größen nimmt die Relation (6) die Gestalt an

$$t_0 \cdot E_0 = h, \tag{7}$$

die mit (6) zusammen eine dem vierdimensionalen Raum-Zeitkontinuum entsprechende tensorielle Beziehung bildet.

Die Gleichung (7) analog zu (6) gedeutet sagt aus, daß einem Elementarpartikel nicht nur eine Länge (sein Radius), sondern auch eine Zeit t_0 zugeordnet ist, die als Einheit eines natürlichen Zeitmaßstabes für seine Bewegung dient. Man kann dies auch so ausdrücken, daß der Bewegung des Korpuskels eine Welle von bestimmter Schwingungsdauer zugeordnet ist, eine Auffassung, die bekanntlich von de Broglie und Schrödinger zum erstenmal vertreten wurde und heute als gesicherte Tatsache angesehen werden kann. Dem t_0 ist vermöge (7) eine Energie E_0 zugeordnet, die als Maßstab für die Energiemessung des Partikels zu dienen hat, was, analog zu dem Obigen, eine Quantelung der Energie des Korpuskels ausspricht*.

§ 2. Um die Tragweite der oben dargestellten Hypothese zu prüfen, wollen wir nun daran gehen, aus ihr bestimmte Folgerungen in bezug auf das Verhalten der Elementarpartikel zu ziehen. Wir beginnen hierzu nicht mit der Betrachtung des Elektrons, sondern des Lichtquantums, dessen Realität wir als experimentell gesichert ansehen können, wir sehen es als das elementare, elektrisch neutrale, korpuskulare Gebilde an. Diese elektrische Neutralität bedingt, wie wir später noch sehen werden, gegenüber dem Elektron und Proton eine vereinfachte Behandlung.

Zunächst kann man sofort sehen, daß die Relation (7) hier in der Tat erfüllt ist. Ist nämlich die Frequenz des Lichtquantums gleich ν, dann ist die Schwingungsdauer mit unserem t_0 identisch. Andererseits ist die Energie E_0 eines einfachen Lichtquantums gleich $h\nu$ und die eines mehrfachen Lichtquantums oder eines „Lichtmoleküls" stets ein ganzzahliges Vielfaches von E_0. Das Produkt von E_0 und t_0 ist in der Tat gleich h.

Setzen wir ferner in die Beziehung (6) für p_0 den Linearimpuls eines Lichtquantums ein, der bekanntlich gleich $\frac{h\nu}{c}$ ist, so folgt für die Lineardimension l_0 eines Lichtquantums aus (6)

$$l_0 = \frac{c}{\nu} = \lambda. \tag{8}$$

* Eine Beziehung von der Gestalt (7) ist bereits früher von Sommerfeld (Phys. ZS. **22**, 1921 und I. Congr. Solvay) aufgestellt und die Zeitdauer t_0 als „Wirkungsdauer", z. B. Bremszeit bei der Entstehung von Röntgenstrahlung, gedeutet worden, worauf mich Herr Sommerfeld freundlicherweise aufmerksam gemacht hat.

Da die Wahrscheinlichkeit a priori für die Bewegung des Lichtquantums in irgend einer Richtung für alle Richtungen im Raume gleich groß ist (was nur eine andere Ausdrucksweise für die experimentell sichergestellte Ausbreitung des Lichtes in Kugelwellen ist), schreiben wir dem Lichtquantum Kugelsymmetrie zu und sprechen die Größe l_0 als den „Radius" dieser Kugel an. Nach (8) ist der Radius eines Lichtquants gleich seiner Wellenlänge, eine Hypothese, die bereits vor längerer Zeit von Ornstein und Burger* aufgestellt und in einer Reihe von Arbeiten ausgewertet worden ist. Wir werden von dieser Folgerung später noch einen wichtigen Gebrauch machen.

Wir gehen nun zu der Betrachtung eines „materiellen" Korpuskels eines Elektrons (oder Protons) über. In diesem Falle ist, wenn das Teilchen ruht, E_0 offenbar gleich dem Werte (2), und aus (7) folgt daher für t_0

$$t_0 = \frac{h}{m_0 c^2}. \tag{9}$$

Dies können wir wiederum so deuten, daß dem ruhenden Elektron eine Schwingung von der Frequenz $\nu_0 = \frac{1}{t_0}$ zugeordnet ist, die die Gleichung

$$h\nu_0 = m_0 c^2 \tag{10}$$

erfüllt. (10) ist mit der bekannten de Broglieschen Beziehung identisch, die dem Elektron eine bestimmte Schwingungszahl ν_0 zuordnet. Für ein mit der Geschwindigkeit v bewegtes Elektron hat man zu setzen

$$E_0' = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

was in (6) eingesetzt mit Benutzung von (9) für t_0' liefert

$$t_0' = t_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}.$$

Die elementare Zeit t_0 wird also mit Hilfe der Lorentztransformation vom ruhenden auf das bewegte Elektron transformiert.

Setzen wir in (6) den Linearimpuls eines mit der Geschwindigkeit v bewegten Elektrons

$$p_0' = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

* L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.

ein, so erhalten wir für die charakteristische Länge q_0' den Ausdruck

$$q_0' = \frac{h}{m_0 v}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}} = q_0''\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}},$$

wenn wir setzen

$$q_0'' = \frac{h}{m_0 v}. \tag{11}$$

Vermöge (11) ist dem bewegten Elektron eine elementare Länge q_0'' zugeordnet, die, wie man sieht, mit seiner de Broglieschen Wellenlänge identisch ist.

Erhöht man die Geschwindigkeit des Partikels immer mehr, so kommt man schließlich zu dem Grenzwert c, der die Größe q_0'' gemäß (11) zu einem Minimum, nämlich

$$q_0 = \frac{h}{m_0 c} \tag{12}$$

macht. Nach der Hypothese des § 1 wäre es plausibel, die Größe q_0 als den „Radius" des wegen der allseitigen Symmetrie als kugelförmig vorzustellenden Elektrons zu betrachten, wenn man für m_0 in (12) die Ruhmasse des Elektrons einsetzt. Analog würde man den Radius des Protons erhalten, wenn man für m_0 die Ruhmasse des Protons einsetzt:

$$r_e = \frac{h}{m_e c}, \quad r_p = \frac{h}{m_p c}. \tag{13}$$

r_e und r_p erfüllen in der Tat die Forderung der Gleichung (4). Durch Einsetzen der bekannten Werte von m_e, m_p, h und c erhält man jedoch nicht die aus der eingangs erwähnten elektrostatischen Theorie bekannten Werte, sondern solche, die etwa 2000 mal so groß sind. Dieser Fehlschlag bringt uns auf die Vermutung, daß die Hypothese der elementaren Unschärfe auf elektrisch geladene Gebilde vielleicht nicht ohne weiteres angewendet werden kann, wie wir bereits oben bemerkten.

Dieser Vermutung folgend wenden wir unsere Betrachtung auf ein elektrisch neutrales, materielles Gebilde an, das sogenannte „Neutron", das aus einem zur innigen Berührung gebrachten Paar aus einem Proton und Elektron besteht. Da sich in diesem Falle die Radien und die Massen addieren, erhalten wir aus (12) statt (13) die Gleichung

$$(r_e + r_p)(m_e + m_p)c = h, \tag{14}$$

die augenscheinlich durch die bekannten Werte der darin vorkommenden Größen erfüllt wird. Wir werden auf die Diskussion dieser Beziehung,

die im folgenden eine wichtige Rolle spielen wird, im nächsten Paragraphen eingehend zurückkommen.

Wir betrachten schließlich q als Winkelkoordinate und p als den derselben zugeordneten Drehimpuls. Wäre das Elektron ein achsensymmetrisches Gebilde, dann würde der entsprechende q-Raum offenbar eine natürliche Zellteilung besitzen, deren Kantenlänge gleich dem Periodizitätsintervall dieser Winkelkoordinate, also gleich 2π wäre. Aus (6) folgt, daß ein solches Elektron einen Drehimpuls von der Größe $\frac{h}{2\pi}$ oder einem ganzen Vielfachen dieser Größe haben muß, dessen Richtung mit der der ausgezeichneten Symmetrieachse übereinstimmt. In der Tat wissen wir, daß dann, wenn die einem bewegten Atomelektron entsprechende Schrödingersche Ladungswolke nicht kugelsymmetrisch ist, sondern eine ausgezeichnete Symmetrieachse besitzt, diesem Elektron ein Drehimpuls von der Größe $\frac{h}{2\pi}$ zuzuordnen ist, der einem magnetischen Moment von der Größe eines Bohrschen Magnetons entspricht.

Betrachten wir dagegen ein kugelsymmetrisches Elektron, das keine ausgezeichnete Symmetrieachse besitzt, dann ist die natürliche Unschärfe in der Bestimmungsmöglichkeit einer Achsenrichtung im Raume gleich dem Bereich des vollen räumlichen Winkels, also gleich 4π, und das entsprechende nach (6) zugeordnete Quantum des Drehimpulses gleich $\frac{h}{4\pi}$. Es gehört also zu einem freien Elektron oder zu einem Atomelektron, dessen Schrödingersche Ladungswolke Kugelsymmetrie aufweist, ein Drehimpuls von der Größe $\frac{h}{4\pi}$. Dies ist aber nichts anderes als der Elektronenspin, den man als experimentell sichergestellt ansehen darf; man sieht, daß sich seine Existenz aus der Hypothese des § 1 zwangläufig folgern läßt. Analog kann man so natürlich auch zu einem Spin des Protons bzw. einem Kernspin im Atom gelangen, der ebenfalls experimentell sichergestellt zu sein scheint.

§ 3. Wir betrachteten im vorhergehenden Paragraphen ein aus einem Proton und einem Elektron zusammengesetztes „Neutron", dessen Radius $r_n = r_e + r_p$ sich nach der Hypothese der elementaren Unschärfe abschätzen ließ und der Gleichung (14) gehorchen sollte. Um r_n den kleinsten von allen möglichen Werten zu erteilen, mußten wir dabei dem Neutron die größte mögliche Geschwindigkeit, nämlich die Licht-

geschwindigkeit c zuschreiben. Ein solches mit Lichtgeschwindigkeit bewegtes Neutron ist aber doch nichts anderes als eine elektrisch-neutrale, mit der Geschwindigkeit der elektromagnetischen Strahlung fortschreitende Energieanhäufung, ist also mit einem Lichtquantum identisch. Unsere Annahme kommt also darauf hinaus, daß es möglich sein soll, aus einem Proton und einem Elektron durch Verschmelzung ein Strahlungsquant zu machen. Ebenso muß auch der umgekehrte Vorgang, nämlich die Herstellung von zwei materiellen Partikeln aus einem Lichtquantum, möglich sein. In der Tat ist der erste dieser beiden Prozesse als „Zerstrahlungsprozeß von Materie" wiederholt physikalisch diskutiert und von Eddington zur Erklärung kosmologischer Prozesse benutzt worden*.

Soll das fragliche Lichtquantum durch eine innige Berührung von Proton und Elektron entstehen, dann muß der Radius des ersteren gleich der Summe der Radien der letzteren beiden Gebilde sein. Nun ist nach (8) der Radius eines Lichtquantums gleich seiner Wellenlänge λ, es soll also die Gleichung gelten

$$r_e + r_p = \lambda = \frac{c}{\nu}. \tag{15}$$

Soll andererseits aus diesem Lichtquantum durch eine Art Trennungsprozeß ein Proton plus einem Elektron entstehen können, dann muß die Energie des Lichtquantums gleich der Summe der Energien der vollkommen getrennten elektrischen Partikel sein, es muß also gelten

$$h\nu = m_e c^2 + m_p c^2. \tag{16}$$

Eliminieren wir aus (15) und (16) ν, so erhalten wir wieder die Gleichung (14) des vorigen Paragraphen, die wir hier also auf zwei verschiedenen Wegen hergeleitet haben.

Wir wollen nun annehmen, daß die Energien von Proton und Elektron rein elektrostatischen Ursprunges seien und erhalten daher aus (3) die folgenden beiden Gleichungen

$$r_e = \frac{e^2}{k m_e c^2}, \quad r_p = \frac{e^2}{k m_p c^2}. \tag{17}$$

* Für die Auffassung, daß die Verschmelzung eines Protons und eines Elektrons ein Lichtquantum ergeben kann, spricht auch der Umstand, daß man, um zu der richtigen Statistik für Elektronen (bzw. Protonen) zu gelangen, annehmen muß, daß ihre Eigenfunktionen antisymmetrisch sind, während die Statistik eines Lichtquantengases symmetrische Eigenfunktionen der Lichtquanten verlangt.

Setzen wir hieraus in (14) ein und führen gemäß (4) die Größe μ ein, so erhalten wir für dieselbe die folgende quadratische Gleichung

$$\mu + \frac{1}{\mu} + 2 = kz, \tag{18}$$

worin zur Abkürzung die dimensionslose Größe*

$$z = \frac{hc}{e^2} = 862{,}64 \pm 0{,}68 \tag{19}$$

eingeführt ist und k die schon in § 1 eingeführte Zahlenkonstante ist, die von der Art der Ladungsverteilung in den Korpuskeln abhängt.

Da z groß gegen 1 ist, lauten die beiden reziproken Lösungen von (18)

$$\mu_1 = kz - 2, \quad \mu_2 = \frac{1}{kz - 2}. \tag{20}$$

Man sieht also, daß dann, wenn die beiden Gleichungen (14) und (20) miteinander verträglich sein sollen, die Massen von Proton und Elektron in einem ganz bestimmten Verhältnis stehen müssen, das, wie man aus (20) sofort absieht, sicherlich nicht gleich Eins sein kann. Es kommt so also zwangläufig die Unsymmetrie der Massen der beiden elektrischen Elementarquanten heraus, obzwar diese in ganz symmetrischer Weise in unsere Betrachtung eingeführt worden waren.

Um den so erhaltenen Wert von μ wirklich zu berechnen, brauchen wir die Kenntnis von k, also der Ladungsverteilung. Nehmen wir zunächst provisorisch an, daß die Ladung von Proton und Elektron auf der Oberfläche von Kugeln mit dem Radius r_p bzw. r_e sitze, dann ist bekanntlich in (17) $k = 2$ zu setzen und wir erhalten nach (20)

$$\mu = 2(z - 1) = 1723,$$

was der Größenordnung nach mit dem bekannten experimentellen Wert wirklich übereinstimmt. Eine bessere Übereinstimmung kann zunächst nicht erwartet werden, da diese Ladungsverteilung in Wirklichkeit sicherlich nicht zutreffen wird.

Es erscheint plausibel, statt dessen eine räumlich „verschmierte" Ladungsverteilung im Sinne einer Schrödingerschen Ladungswolke auch für das ruhende Elektron und Proton zugrunde zu legen und zwar nehmen wir uns diejenige Ladungsverteilung zum Muster, die der niedrigsten Quantenbahn in dem einfachsten Atom, dem H-Atom, zukommt, und setzen die räumliche Ladungsdichte ϱ in der Form

$$\varrho = \varrho_0 e^{-r/r_0} \tag{21}$$

* Vgl. R. T. Birge, l. c. S. 71.

an, worin sich die Konstante ϱ_0 aus der Forderung bestimmt, daß die Gesamtladung gleich e sein soll, also

$$\int_0^\infty \varrho \cdot 4\pi r^2 \, dr = e. \tag{22}$$

r_0 ist eine, den Ladungsaufbau charakterisierende Größe von der Dimension einer Länge.

Um die Energie dieser Ladungsverteilung zu berechnen, brauchen wir den Betrag der Feldstärke $|\mathfrak{E}|$ als Funktion von r, der sich aus der Formel

$$|\mathfrak{E}| = \frac{1}{r^2} \int_0^r \varrho \cdot 4\pi x^2 \, dx \tag{23}$$

mit Benutzung von (22) zu

$$|\mathfrak{E}| = \frac{e}{2r^2} \left\{ 2 - e^{-r/r_0} \left[\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + \frac{2r}{r_0} + 2 \right] \right\} \tag{24}$$

berechnet.

Aus $|\mathfrak{E}|$ bekommt man die Energiedichte ε nach der bekannten Formel

$$\varepsilon = \frac{1}{8\pi} |\mathfrak{E}|^2 \tag{25}$$

und hieraus die Gesamtenergie durch Integration über den ganzen Raum

$$E = \int_0^\infty \varepsilon \cdot 4\pi r^2 \, dr. \tag{26}$$

Setzt man in (26) aus (25) und (24) ein, so folgt schließlich für E

$$E = \frac{e^2}{r_0} \cdot \frac{5}{32}. \tag{27}$$

Während sich die Bedeutung des Elektronenradius r_e im Falle der Kugel mit Oberflächenladung von selbst ergibt, muß in dem oben betrachteten Falle dieser Radius erst sinngemäß definiert werden. Wir wählen jene Definition, die bei kontinuierlicher Überführung der räumlichen Ladungsverteilung in die flächenhafte den Radius r_e in den Kugelradius überführt, indem wir r_e als jenen Abstand vom Elektronenmittelpunkt definieren, in dem die ganze Ladung zusammengedrängt dasselbe Moment in bezug auf den Mittelpunkt ausüben würde, wie die nach (21) verteilte Raumladung. Es gilt also für r_e die Gleichung

$$e r_e = \int_0^\infty \varrho \cdot 4\pi r^2 \, dr \cdot r. \tag{28}$$

Aus (28) folgt mit Benutzung von (21) und (22)

$$r_e = 3\, r_0. \tag{29}$$

Setzt man dies in (27) ein, so folgen für die Energien von Elektron bzw. Proton die Formeln (17) mit

$$k = 32/15.$$

Setzen wir diesen Wert von k in den Ausdruck (20) ein, so folgt schließlich für μ der Wert

$$\mu = 1838{,}2 \pm 1.4,$$

der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem oben angegebenen, aus spektroskopischen Beobachtungen entnommenen, experimentellen Wert

$$1838{,}3 \pm 1$$

vollkommen übereinstimmt.

Mit dem erhaltenen Wert von k können wir nun auch noch aus (17) die Radien von Elektron und Proton direkt berechnen und erhalten

$$r_e = 1{,}31 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \quad r_p = 7{,}15 \cdot 10^{-17}\,\text{cm}.$$

Die Summe dieser beiden Größen ist nach (15) gleichzeitig die Wellenlänge jener Strahlung, aus deren Quanten durch den oben betrachteten Trennungsprozeß die materiellen Partikel entstanden zu denken sind. λ ist also gleich

$$\lambda = 1{,}31 \cdot 10^{-13}\,\text{cm} = 1{,}31 \cdot 10^{-5}\,\text{Å},$$

eine Wellenlänge, die in der Tat die Größenordnung der kürzesten gemessenen Wellenlänge der durchdringenden Strahlung besitzt*. Der zu dem Trennungsprozeß inverse Zerstrahlungsprozeß muß zu einer Strahlung derselben Wellenlänge führen, eine Hypothese, die bekanntlich schon häufig zur Erklärung der Höhenstrahlung herangezogen worden ist.

Nach unserer Hypothese ist ein Quantum dieser Höhenstrahlung mit einem Neutron, das sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, identisch, so daß man mit gleichem Rechte die Höhenstrahlung als kürzeste Wellenstrahlung wie als schnellstbewegte Korpuskularstrahlung ansehen kann. Im letzteren Sinne sprechen auch neuere Versuche von Bothe und Kolhörster**, die gewichtige Argumente für den korpuskularen Charakter der Höhenstrahlung erbrachten.

Wenn auch aus den oben wiedergegebenen Überlegungen mit Notwendigkeit hervorzugehen scheint, daß der zur Entstehung von Materie

---

* Vgl. unter anderem E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929.

** W. Bothe und W. Kolhörster, ebenda **17**, 271, 1929.

aus Strahlung führende Prozeß nur zur Bildung elektrisch entgegengesetzter Partikel führen kann, deren Massen in dem berechneten Verhältnis stehen, so ist damit natürlich durchaus noch nicht erklärt, warum hierzu gerade nur die Strahlung mit der oben berechneten Wellenlänge geeignet sein soll; prinzipiell müßte es möglich sein, daß jedes beliebige Lichtquantum sich in Materie verwandeln könnte, wobei die entstehenden Partikel stets kleinere Massen haben mußten als die des Protons bzw. Elektrons. Wir kommen auf diesen Punkt im nächsten Paragraphen zurück, wo versucht werden soll, auch hierfür eine Erklärung zu erbringen.

Es ist ferner zu bemerken, daß aus unserer Überlegung durchaus nicht herauskommt, daß stets die positive Ladung die größere und die negative Ladung die kleinere Masse haben muß, so daß diese Unsymmetrie der beiden Ladungvorzeichen, die derzeit eines der schwierigsten Probleme der Quantenmechanik bildet, auch auf diesem Wege nicht der Klärung zugeführt werden kann.

Wir erwähnen schließlich noch, daß die „Erklärung" des Zahlenwertes von μ, d. h. die Zurückführung desselben auf solche Zahlenwerte, die unserem Verständnis näherliegen, bereits wiederholt versucht und auch auf die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen μ und ε hingewiesen worden ist*. Diese Versuche haben jedoch keine physikalische Theorie zur Basis und haben also gegenüber unserem Erklärungsversuch nur eine geringe Beweiskraft.

§ 4. Auf Grund von Betrachtungen der relativistischen Quantenelektrodynamik hat vor einiger Zeit Eddington** die Theorie aufgestellt, daß zur vollkommenen Festlegung eines elektrisch geladenen Partikels (Elektrons oder Protons) die Angabe von 16 Bestimmungsstücken notwendig ist, so daß die Geometrie des Elektrons in einem 16-dimensionalen Raume spielt. Das zur Beschreibung der Bewegung des Elektrons im gewöhnlichen Sinne benutzte Raum-Zeit-Kontinuum soll aus diesem 16-dimensionalen Kontinuum entstehen, indem nach Willkür irgendwelche von den 16 Koordinatenachsen des letzteren mit den 4 Raum-Zeit-Achsen identifiziert werden.

Auf Grund dieser Vorstellung ist es Eddington*** vor kurzem gelungen, die elektrischen Wechselwirkungskräfte zwischen den Korpuskeln

---

* Unter anderem J. Perles, ebenda **16**, 1094, 1928; V. Rojansky, Nature **123**, 911, 1929; E. E. Witmer, ebenda **123**, 180, 1929.

** A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 524, 1928.

*** Derselbe, ebenda **122**, 358, 1929.

auf die quantenmechanische Wechselwirkung der „Austauschresonanz" zurückzuführen. Die Abzählung der Drehungen im 16-dimensionalen Raume, durch die man ein Paar von Elektronen in symmetrischer Weise zum Austausch bringen kann, führt für ein solches Elektronenpaar auf die Anzahl 136 von Freiheitsgraden, die auf Grund der Eddingtonschen Theorie sich als identisch mit dem Reziprokwert der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\frac{2\pi e^2}{hc} = \frac{2\pi}{z}$ ergeben soll. In der Tat ist die Relation

$$z = 2\pi \cdot 136$$

auf Grund der neuesten Messungen mit großer Genauigkeit erfüllt*, so daß auf diese Weise gleichzeitig der Wert der elektrischen Elementarladung e auf die Größen h und c zurückgeführt erscheint.

Es scheint nun, als ob es möglich wäre, auf dem von Eddington begangenen Wege im Verein mit der Hypothese der elementaren Unschärfen zum Verständnis der Tatsache gelangen zu können, daß eine wichtige dimensionslose Konstante, nämlich das Verhältnis des „wahren Radius" zum „Gravitationsradius" eines Korpuskels, eine sehr große Zahl ist; dieser Umstand ist der Zurückführung des Problems des Elektrons auf die allgemeine Relativitätstheorie lange Zeit hindernd im Wege gestanden.

Der Gravitationsradius r_g ist bekanntlich folgendermaßen definiert: Betrachtet man das kugelsymmetrische Gravitationsfeld einer punktförmigen Masse m_0 gemäß der allgemeinen Relativitätstheorie, so erhält man für das Verhältnis f der Lichtgeschwindigkeit in einem Punkte des Gravitationsfeldes zu der im gravitationsfreien Raume c den Ausdruck

$$f^2 = 1 - \frac{r_g}{r}, \tag{30}$$

worin gesetzt ist

$$r_g = \frac{2 m_0 G}{c^2}. \tag{31}$$

G bezeichnet die gewöhnliche Gravitationskonstante mit dem Werte**

$$G = (6{,}66 \pm 0{,}01) \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^3\,g^{-1}\,sec^{-2}}.$$

Da negative Werte von f^2 physikalisch keinen Sinn ergeben, folgt, daß die Betrachtung dessen, was sich im Innern der Kugel $r = r_g$ be-

* Vgl. auch A. Sommerfeld, Die Naturwissensch. **17**, 481, 1929.

** Vgl. R. T. Birge, l. c. S. 10.

findet, physikalisch nicht sinnvoll ist, und daß man daher dem Partikel mit der Masse m_0 jedenfalls einen Mindestradius von der Größe r_g zuschreiben muß.

Aus (31) folgt, daß für ein Elementarpartikel r_g jedenfalls außerordentlich viel kleiner ist als der in den vorhergehenden Paragraphen betrachtete gewöhnliche Radius r_e bzw. r_p. Wir wollen das Verhältnis dieser Größen bilden, und zwar für ein elektrisch neutrales Teilchen, da nur für ein solches die Formel (30) streng gilt. Das einfachste, elektrisch neutrale Teilchen ist das früher betrachtete Neutron, dessen Radius r_n mit verschwindend kleinem Fehler gleich r_e gesetzt werden kann. Die dimensionslose Größe $\frac{r_n}{r_g} \sim \frac{r_e}{r_g}$ nennen wir y.

Setzen wir in (31) für m_0 die Masse des Neutrons oder mit verschwindend kleinem Fehler m_p ein und benutzen wir für r_e den Ausdruck (17), so ergibt sich

$$y = \frac{e^2}{2\,k\,m_e\,m_p\,G}. \tag{32}$$

Nun ist nach (20) mit gleichfalls verschwindend kleinem Fehler

$$\mu = \frac{m_p}{m_e} = k\,z = \frac{k\,h\,c}{e^2}.$$

Setzt man hieraus für m_e in (32) ein, so folgt

$$y = \frac{e^2\,z}{2\,m_p^2\,G} = \frac{h\,c}{2\,m_p^2\,G} \tag{33}$$

und hieraus mit Benutzung der bekannten Werte von h, c, m_p und G *

$$y = \frac{r_n}{r_g} = (5{,}33 \pm 0{,}03)\,.\,10^{38}, \tag{34}$$

also in der Tat eine sehr große Zahl.

Wir wollen nun annehmen, daß die Festlegung eines Elektrons durch 16 Bestimmungsstücke eine wirkliche physikalische Bedeutung haben soll, d. h. daß physikalische Prozesse denkbar seien, durch die es gelingen könnte, diese 16 Bestimmungsstücke an einem Elektron wirklich zur Bestimmung zu bringen. In diesem Falle würde die Definition des Elektrons durch die bloße Angabe seines Radius nicht zu seiner physikalischen Beschreibung genügen, es würde vielmehr eine große Vielheit von Elektronen existieren, die alle den gleichen Radius hätten und sich im übrigen noch sehr wesentlich unterscheiden könnten. So nahm

* Vgl. R. T. Birge, l. c. S. 10.

man ja beispielsweise noch vor kurzem an, daß ein Elektron durch die Angabe seines Radius vollkommen physikalisch definiert sei, während wir heute wissen, daß dies nicht richtig ist, da zur ausreichenden Definition auch noch die Angabe des Spinvektors gehört, dessen Lage man ja auch wirklich der entsprechend angestellten Beobachtung entnehmen kann.

In der Eddingtonschen Formulierung würde das heißen, daß dem Elektron 16 Vektoren zugeordnet sind und demnach das im Koordinatenursprung befindliche Elektron erst dann vollkommen definiert ist, wenn von jedem dieser 16 Vektoren (die alle aufeinander senkrecht stehen sollen) angegeben wird, in welche Richtung er weist. Ist aber diese Orientierung nicht bekannt, sondern ein Elektron durch seinen Radius allein definiert, dann gibt es also noch viele Elektronen mit 16 Bestimmungsstücken, die mit dieser Definition verträglich sind, und zwar offenbar so viele, als es Vertauschungen von 16 aufeinander senkrecht stehenden Achsen gibt, also 16!

Lassen wir auch die Möglichkeit zu, daß es „entartete Elektronen" gibt, die durch weniger als 16 Bestimmungsstücke gegeben sind oder bei denen zwei oder mehrere ihrer Vektoren zusammenfallen, dann erhöht sich die Anzahl der Vertauschungen auf sämtliche Permutationen von 16 Elementen mit Wiederholung, also auf 16^{16}. Dies ist streng richtig so lange, als man Entartungen beliebigen Grades bis zum „eindimensionalen" Elektron zuläßt. Physikalisch sinnvoll scheint es, nur solche Entartungen zuzulassen, bei denen die Anzahl der Bestimmungsstücke auf nicht weniger als 4 reduziert wird. Hierdurch reduziert sich die Anzahl der Vertauschungen prozentuell jedoch so außerordentlich wenig, daß die Anzahl 16^{16} beibehalten werden kann.

Dasselbe, was hier vom Elektron gesagt ist, gilt natürlich auch für das Proton. Setzen wir uns, wie oben, ein Neutron aus einem Elektron und einem Proton zusammen und definieren das Neutron durch seinen Radius allein, dann gibt es, wenn wir jede beliebige Kombination eines vollbestimmten Elektrons mit einem vollbestimmten Proton zulassen, im ganzen fast genau 16^{32} verschiedene Neutronen, die uns alle als gleich erscheinen, solange wir nur auf ihren Radius achten.

Nun ist nach der Hypothese der elementaren Unschärfe der Radius eines Partikels identisch mit der Unschärfe seiner Ortsbestimmung. Gelingt es, durch eine entsprechende Verfeinerung der Beobachtung das Partikel genauer festzulegen, dann wird auch die Unschärfe seiner Bestimmung kleiner und daher wird auch der Radius eines so beobachteten

Teilchens kleiner erscheinen. Wir haben soeben gesehen, daß die Festlegung des Neutrons durch seinen Radius allein dasselbe keineswegs vollkommen bestimmt, sondern daß die genaue Beobachtung sämtlicher Bestimmungsstücke des Neutrons zu einer 16^{32} mal so kleinen Willkür führt. Wir behaupten daher, daß die „wahre lineare Unschärfe" q_0 des vollständig bestimmten Neutrons 16^{32} mal so klein ist, als der im üblichen Sinne durch seine Masse definierte Radius. Es erscheint nun äußerst plausibel, da die Betrachtung eines kleineren Radius als r_g nach dem Obigen keinen Sinn hat, anzunehmen, daß diese „wahre Unschärfe" mit r_g unmittelbar zusammenhängt.

Entsprechend unserer Hypothese von § 1 ist q_0 die Kantenlänge der Elementarzelle im q-Raum. Da die von uns betrachteten Bewegungen im 16-dimensionalen q-Raum nur solche sind, die die Achsen desselben miteinander vertauschen, besteht die Elementarzelle aus den 2.16 Durchstoßungspunkten der Achsen durch eine Kugelfläche vom Radius R, die miteinander durch Viertelkreise vom selben Radius R verbunden sind. Diese sind die gesuchten Kantenlängen q_0. Es ist also $q_0 = \frac{\pi}{2} \cdot R$. Dem oben angestellten Gedankengang folgend, wollen wir R mit r_g identifizieren und setzen demnach

$$q_0 = \frac{\pi}{2} r_g. \tag{35}$$

Da die Unschärfe des durch seinen Radius allein definierten Neutrons nach § 2 und § 3 gleich r_n ist und gemäß der oben durchgeführten Überlegung das Verhältnis dieser letzteren Größe zu q_0 gleich 16^{32} sein soll, folgt mit Benutzung von (35)

$$y = \frac{r_n}{r_g} = \frac{\pi}{2} \frac{r_n}{q_0} = \frac{\pi}{2} 16^{32} = 5{,}34 \cdot 10^{38}, \tag{36}$$

was mit dem experimentellen Werte (34), wie man sieht, innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt.

Da es kaum glaublich ist, daß die so nahe Übereinstimmung dieser beiden großen Zahlen auf einem reinen Zufall beruhen sollte, scheint die hier dargestellte Theorie in der Tat das oben angedeutete Problem der Erklärung für das Auftreten dieser großen Verhältniszahl zu liefern. Es soll also nach (33) und (36) die Gleichung

$$\frac{hc}{\pi m_0^2 G} = 16^{32} \tag{37}$$

gelten, nach der sich

$$m_0 = m_e + m_p$$

auf die drei Größen h, c, G zurückführen läßt. Da ferner die Entwicklung des § 3 zu einer Berechnung von

$$\mu = m_p/m_e$$

geführt hat, so zeigt sich, daß die Kombination beider Berechnungen die Zurückführung der Massen von Proton und Elektron auf die drei Größen h, c und G ermöglicht. Damit ist in Ergänzung zu der Eddingtonschen Ableitung der Elementarladung aus h und c die Ableitung der Massen der beiden elektrischen Elementarbausteine der Materie aus h, c und g, also aus denjenigen universellen Konstanten geleistet, die für die Quantentheorie und die Relativitätstheorie fundamental sind.

Wir können jetzt auch die in § 3 offen gelassene Frage, warum nicht jedes beliebige Lichtquantum sich durch den Trennungsprozeß in materielle geladene Partikel umwandeln kann, beantworten: Es tritt eben zu den Bedingungsgleichungen des § 3 noch die Gleichung (37) hinzu, in der m_0 die „Masse" des betreffenden Lichtquantums mit seiner Frequenz ν durch

$$h\nu = m_0 c^2$$

zusammenhängt. Damit ist aber ν und damit die Wellenlänge λ eindeutig bestimmt zu

$$\lambda = \sqrt{\frac{\pi h G}{c^3}} \cdot 16^{16}.$$

Einsetzen der Werte von h, c und G liefert

$$\lambda = (1{,}31 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}$$

in Übereinstimmung mit dem in § 3 berechneten Wert.

Die tensoranalytischen Beziehungen der Diracschen Gleichung.

Von **Cornel Lanczos** in Berlin.

(Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Die Diracsche Gleichung für das Elektron wird unter Heranziehung der Quaternionen nach einem neuen Formalismus behandelt, der dem Problem in weitgehendem Maße angepaßt erscheint. Die Transformation der Gleichungen, die invarianten und kovarianten Bildungen der Diracschen Theorie werden einheitlich und systematisch entwickelt. Es zeigt sich auch eindeutig ein Weg, zu einer kovarianten Formulierung der Gleichungen mit den Mitteln der gewöhnlichen Tensorenrechnung zu gelangen, wenn man eine Verdopplung der Diracschen Gleichung vornimmt. Das resultierende System zerfällt in zwei Teile. Der eine Teil entspricht einer Kopplung eines antisymmetrischen Tensors mit einem Vektor von derselben Struktur, wie sie in den Maxwellschen Gleichungen zutage tritt als Beziehung zwischen elektromagnetischer Feldstärke und Stromvektor. Der andere Teil ergibt eine „Rückkopplung" in Form einer Rückwirkung des Stromvektors auf die Feldstärke von derselben Struktur, wie sie im elektromagnetischen Feld als Zusammenhang zwischen Vektorpotential und Feldstärke bekannt ist.

1. Einleitung. Der Diracschen Gleichung liegen zwei Gesichtspunkte zugrunde. Einerseits soll es eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung sein, andererseits soll die iterierte Anwendung der Gleichung (für den feldfreien Fall) die Schrödingersche Wellengleichung liefern. Der zweite Gesichtspunkt schließt die Invarianz gegenüber Lorentztransformationen schon praktisch ein, ohne daß gesagt wäre, daß den dabei auftretenden Transformationen notwendigerweise ein üblicher vektoranalytischer Sinn zukommen muß. Der Matrizenkalkül bzw. die Operatorenmethode hat den Vorteil, die Lösung des Problems liefern zu können, ohne sich um die Forderungen der normalen Tensoranalysis zu kümmern. Diesem Vorteil steht jedoch die Unbehaglichkeit gegenüber, die dadurch entsteht, daß man in einer physikalischen Theorie zu Größen Zuflucht nehmen muß, die eine Interpretation mit Hilfe der normalen tensoranalytischen Begriffsbildungen — welche sich doch sonst in der Naturbeschreibung so weitgehend bewährt haben — nicht zulassen. Aus diesem Grunde sind verschiedentlich Versuche unternommen worden, die Operatorenmethode zu umgehen und die Diracsche Gleichung in eine Form zu bringen, die man durch normale vektoranalytische Gebilde interpretieren kann. So hat C. G. Darwin*, auf eine Analogie mit den Maxwellschen Gleichungen hingewiesen im Spezialfall, daß das Massen-

* Proc. Roy. Soc. **120**, 621, 1928; Nature **123**, 203, 1929.

glied der Diracschen Gleichung verschwindet. Andererseits hat Madelung* ein Gleichungssystem entwickelt, das als eine Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen zu betrachten ist und gestattet, die Diracschen Gleichungen in natürlicher Interpretation zu erhalten. Problematisch bleibt bei diesem System die Invarianz gegenüber Lorentztransformationen**.

Verfasser behandelt in der vorliegenden Arbeit die Frage von einem etwas anderen Gesichtspunkt aus. Ohne heuristisch nach Analogien zu den klassischen Feldgleichungen Ausschau zu halten, untersucht er ganz allgemein die Transformationseigenschaften der Diracschen Gleichung unter Verwendung eines Formalismus, der dem Problem in hohem Maße angepaßt zu sein scheint und auf die von Hamilton eingeführten „Quaternionen" aufgebaut ist. Der Quaternionenkalkül hat sich in der Physik nie richtig einbürgern können. Die Vereinigung der vektoriellen und skalaren Multiplikation zu einer einzigen Operation erwies sich für die Zwecke der Vektorrechnung nicht elastisch genug, und später mußte gegenüber den großartigen zusammenfassenden und vereinheitlichenden Gesichtspunkten der Tensoranalysis das Operieren mit Größen, die auf spezielle Eigenschaften des drei- oder vierdimensionalen Raumes gegründet waren, überhaupt zurücktreten zugunsten einer rein komponentenmäßigen Darstellung. Nichtsdestoweniger besteht die Tatsache, daß die Quaternionen eine große praktische Erleichterung bieten können, um die allgemeinen Transformationen der Lorentzgruppe zu beherrschen, einerseits, weil mit ihrer Hilfe eine beliebige Lorentztransformation sehr einfach dargestellt werden kann, andererseits, weil diejenigen Bildungen, die im Sinne der Tensorenrechnung als invariante bzw. kovariante Größen zu interpretieren sind, auch im Quaternionenkalkül durch besondere und leicht anzugebende Eigenschaften ausgezeichnet sind.

Verfasser kam zu der vorliegenden Untersuchung durch den Umstand, daß er in seiner vor 10 Jahren geschriebenen Promotionsarbeit*** gerade

---

* ZS. f. Phys. **54**, 303, 1929.

** Anmerkung bei der Korrektur. Aus einer freundlichen brieflichen Mitteilung Prof. Madelungs erfahre ich, daß die Kovarianz doch besteht. Die angegebene Transformation hat aber — obwohl sie linear ist — keinen gebräuchlichen vektoranalytischen Charakter, und darum fällt sein System nicht unter den hier verfolgten Gesichtspunkt.

*** „Die funktionentheoretischen Beziehungen der Maxwellschen Äthergleichungen", Verlagsbuchhandlung Josef Nemeth, Budapest 1919. (Mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Nachkriegsverhältnisse ist die Arbeit nur lithographiert in 50 Exemplaren erschienen.) Inauguraldissertation an der Universität Szeged, Ungarn.

das Thema behandelt hat, den Zusammenhang der Quaternionen mit der Lorentztransformation aufzuweisen und zu zeigen, wie mit ihrer Hilfe die Gesetze der speziellen Relativitätstheorie, insofern sie sich auf das elektromagnetische Feld beziehen, in formal sehr einfacher Weise zur Darstellung kommen. Später hatte er diesen Weg nicht weiter verfolgt, eine zufällige Beobachtung jedoch führte ihn dazu, die damals mit Rücksicht auf die Maxwellschen Gleichungen unternommene Untersuchung mit denselben Hilfsmitteln jetzt auf die Diracsche Gleichung auszudehnen, und tatsächlich erwies sich dieser Weg als gangbar und naturgemäß. Die Beobachtung war die, daß das seinerzeit behandelte Gleichungssystem, das als eine Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen betrachtet wurde, bemerkenswerterweise vollständig äquivalent ist mit der Diracschen Gleichung für den Fall, daß das Massenglied verschwindet. Das Hinzunehmen dieses Gliedes bereitet nun keine Schwierigkeiten und erlaubt nicht nur, in sehr einfacher Weise die Transformationseigenschaften der Funktionen zu übersehen, sondern gibt auch neue Ausblicke in bezug auf den tensoranalytischen Sinn der Diracschen Gleichung, und kann möglicherweise zu ganz neuen Gesichtspunkten führen. In der Tat sind die folgenden Entwicklungen von solcher fast trivialen Einfachheit, und die Richtung des Fortschreitens so eindeutig vorgezeichnet, daß man sich kaum des Eindruckes erwehren kann, hier eine „via regia" zu besitzen, die in das innere Wesen der Diracschen Gleichung vorzudringen in adäquaterer Weise gestattet, als es der allgemeineren, nicht auf das spezielle Problem zugeschnittenen Operatorenmethode möglich ist.

Bevor wir auf unser eigentliches Problem zu sprechen kommen, sei es gestattet, die Grundlagen des wenig verbreiteten Quaternionenkalküls kurz zu rekapitulieren und weiterhin die Methoden und Ergebnisse der genannten Promotionsarbeit in ihren wesentlichen Zügen zu skizzieren (Abschnitt 2, 3, 4).

2. Die Quaternionen. Unter einer Quaternion Q versteht man die Zusammenfassung von vier Größen, „Komponenten", in der Form:

$$Q = Xj_x + Yj_y + Zj_z + Tj_l. \tag{1}$$

Die Größen (j_x, j_y, j_z, j_l) sind vier „Einheitsvektoren". Die Bezeichnung l für die vierte Komponente statt t ist gewählt, weil wir t für die reelle Zeit reservieren wollen, während

$$l = ict \tag{2}$$

gesetzt ist*.

* In der vorrelativistischen Zeit Hamiltons hatte die vierte Quaternioneneinheit natürlich keine Beziehung zur physikalischen Zeit und ist als gewöhnliche

Außer der selbstverständlichen Addition ist eine fundamentale Operation die Multiplikation. Dieselbe ist bestimmt, wenn die Multiplikation der Einheitsvektoren bestimmt ist. Wir setzen fest:

$$\left.\begin{aligned} j_x j_y = j_z, \quad j_y j_x = -j_x j_y, \quad j_x j_l = j_l j_x = j_x, \\ j_x^2 = j_y^2 = j_z^2 = -j_l^2 = -j_l. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die nicht hingeschriebenen Gleichungen ergeben sich durch zyklische Vertauschung der x, y, z. Der vierte, in Richtung der imaginären „Zeitachse" stehende Einheitsvektor j_l verhält sich wie die gewöhnliche Einheit. Man kann darum auch $j_l = 1$ setzen bzw. j_l als Faktor weglassen.

Die Multiplikation ist assoziativ, aber nicht kommutativ. Vielmehr haben wir an Stelle des einfachen kommutativen Gesetzes hier das Gesetz

$$G F = \overline{\overline{F}\,\overline{G}} \tag{4}$$

oder

$$\overline{G F} = \overline{G}\,\overline{F}, \tag{4a}$$

wobei der Querstrich oben folgendes bedeutet: Man gehe zur „Konjugierten" der Quaternion über, d. h. man nehme die räumlichen Komponenten — den „Raumteil", wie wir auch sagen wollen — mit entgegengesetztem Vorzeichen:

$$\overline{F} = -X j_x - Y j_y - Z j_z + T. \tag{5}$$

Für eine beliebige Zahl von Faktoren gilt die Regel, daß man die Konjugierte des Produkts erhält, indem man die Reihenfolge der Faktoren von hinten nach vorn schreibt und überall die Konjugierte nimmt.

Man sieht leicht, daß die Größe $F\overline{F}$ eine bloße Zahl ist (die räumlichen Komponenten $= 0$).

3. Vierdimensionale Drehungen und Quaternionen. Die Multiplikation der Quaternion F mit der Quaternion p im Sinne von

$$F' = p F \tag{6}$$

kann man als eine Transformation der Strecke F auffassen, wenn man die Quaternion als einen Vektor im vierdimensionalen Raume darstellt. Die Matrix dieser Transformation lautet:

$$\begin{vmatrix} p_4 & -p_3 & p_2 & p_1 \\ p_3 & p_4 & -p_1 & p_2 \\ -p_2 & p_1 & p_4 & p_3 \\ -p_1 & -p_2 & -p_3 & p_4 \end{vmatrix} \tag{7}$$

skalare Einheit zu den drei räumlichen hinzugetreten. Wir haben mit Rücksicht auf die uns interessierenden Anwendungen die vierte Dimension als Zeitdimension gleich hier eingeführt.

(Die Komponenten der Quaternion p sind hier mit Ziffern an Stelle der Buchstaben indiziert.) Wenn wir festlegen, daß das Längenquadrat von p

$$p\,\overline{p} = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + p_4^2 = 1 \tag{8}$$

sein soll, so sehen wir, daß die Transformation eine orthogonale ist. Wir wollen eine orthogonale Transformation von diesem Charakter kurz als „p-Transformation" bezeichnen. Infolge des assoziativen Gesetzes der Multiplikation bilden die p-Transformationen eine „Gruppe" innerhalb der allgemeinen orthogonalen Transformationen.

Eine zweite Gruppe bekommen wir, wenn wir mit der Quaternion nicht vorn, sondern hinten multiplizieren:

$$F' = Fq. \tag{9}$$

Diese „q-Transformation" * hat die Matrix

$$\begin{vmatrix} q_4 & q_3 & -q_2 & q_1 \\ -q_3 & q_4 & q_1 & q_2 \\ q_2 & -q_1 & q_4 & q_3 \\ -q_1 & -q_2 & -q_3 & q_4 \end{vmatrix} \tag{10}$$

Die beiden Gruppen ergänzen sich gegenseitig, indem sie in ihrer Zusammensetzung die allgemeinste Gruppe der orthogonalen Transformationen ergeben. Es kann also eine beliebige orthogonale Transformation dargestellt werden in der Form

$$F' = pFq, \tag{11}$$

mit der Nebenbedingung, daß sei:

$$p\,\overline{p} = 1, \qquad q\,\overline{q} = 1. \tag{12}$$

Eine beliebige vierdimensionale Drehung ist durch sechs Parameter charakterisiert. Tatsächlich stehen uns in den beiden Quaternionen sechs Größen zur Verfügung, da ihre Längen auf 1 normiert sind.

Eine Untergruppe der allgemeinen Transformationen bilden die rein räumlichen Drehungen, bei denen die Zeitachse unverändert bleibt. Es muß also dann offenbar $\overline{F'}$ mit $\overline{F}$ ebenso zusammenhängen wie F' mit F. Da aus (11) durch Umkehr der Faktoren folgt:

$$\overline{F'} = \overline{q}\,\overline{F}\,\overline{p}, \tag{11a}$$

so muß also sein:

$$p = \overline{q}, \quad q = \overline{p}. \tag{13}$$

* Eine Verwechslung dieser Bezeichnung mit der üblichen für die generalisierten Koordinaten und Impulse dürfte mit Rücksicht auf den gänzlich anderen Gegenstand nicht zu befürchten sein.

Die rein räumlichen Drehungen sind also dadurch charakterisiert, daß die hintere Quaternion gleich ist der Konjugierten der vorderen.

Im vierdimensionalen Raume der Wirklichkeit ist die eine Dimension imaginär. Dementsprechend kann eine orthogonale Transformation nicht durchgehend reelle Koeffizienten haben, und wir müssen die beiden charakterisierenden Quaternionen als komplexe Größen ansehen. Andererseits dürfen sie nicht etwa beliebige komplexe Größen sein. Denn es kommen ja nur reelle Lorentztransformationen in Frage, bei denen die reellen (x, y, z, l) wieder in reelle (x', y', z', l') übergeführt werden. Diese Einschränkung läßt sich folgendermaßen charakterisieren. Betrachten wir den „Ortsvektor": $R = (x, y, z, l)$. Gehen wir zur konjugiert komplexen Größe über, die wir immer mit einem „Stern" (*) bezeichnen wollen. Wegen der Imaginarität von l wechselt in R nur der zeitliche Teil sein Vorzeichen. Wir haben also

$$R^* = -\bar{R}. \tag{14}$$

Diese Eigentümlichkeit muß auch im gestrichenen System erhalten bleiben. Ist also

$$R' = p R q, \tag{15}$$

so muß gelten

$$p^* R^* q^* = -\bar{q}\bar{R}\bar{p} \tag{16}$$

und daher

$$p^* = \bar{q}, \qquad q^* = \bar{p}. \tag{17}$$

Die reellen Lorentztransformationen sind also dadurch gekennzeichnet, daß dann die hintere Quaternion gleich ist dem konjugiert komplexen und „überstrichenen" Wert der vorderen. Es genügt also, p zu geben, damit ist q schon bestimmt. Eine reelle Lorentztransformation stellt sich somit in folgender Form dar:

$$F' = p F \bar{p}^*. \tag{18}$$

Da im Falle der räumlichen Drehungen die hintere Quaternion gleich $\bar{p}$ sein muß, so sehen wir, daß die räumlichen Drehungen immer zu reellem p gehören.

4. Der Hamiltonsche Operator. Wir führen nun folgenden Differentialoperator („Gradient") ein:

$$\nabla = \left(j_x \frac{\partial}{\partial x} + j_y \frac{\partial}{\partial y} + j_z \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial l}\right), \tag{19}$$

den wir als „Hamiltonschen Operator" bezeichnen wollen†. Er verhält sich Koordinatentransformationen gegenüber wie ein Vektor.

† Bei Hamilton selbst kommt nur der räumliche Teil dieses Operators vor. Wir müßten also, streng genommen, von einem „erweiterten Hamiltonschen

Wir wenden diesen Operator auf eine Quaternion F in folgender Form an:

$$\overline{\nabla} F = \left(-\frac{\partial}{\partial x} j_x - \frac{\partial}{\partial y} j_y - \frac{\partial}{\partial z} j_z + \frac{\partial}{\partial l}\right)(X j_x + Y j_y + Z j_z + T). \quad (20)$$

Setzen wir nun

$$\overline{\nabla} F = 0, \quad (21)$$

so führen wir in vier Dimensionen gewissermaßen denselben Prozeß aus, wie in zwei Dimensionen in der komplexen Funktionentheorie, wenn wir die Cauchy-Riemannschen Differentialgleichungen hinschreiben durch Setzen von

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)(u + iv) = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} + i\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) = 0.$$

Diese formale Analogie war es, die mich seinerzeit zur Untersuchung der Gleichung (21) veranlaßte.

Komponentenmäßig geschrieben, erhalten wir der Reihe nach folgendes System:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial Y}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z} &= 0, \\ \frac{\partial Z}{\partial l} - \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} + \frac{\partial T}{\partial l} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (21\,a)$$

Diese Gleichungen hängen eng mit den Maxwellschen Gleichungen des leeren Raumes zusammen. Wir haben dort:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= 0, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{H} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Operator" sprechen. Doch wollen wir der Kürze halber davon Abstand nehmen, um so mehr, als diese Erweiterung für die relativistische Ausnutzung der Quaternionen eine ganz selbstverständliche ist.

Zieht man die zweite Gleichung mit i multipliziert von der ersten ab, so erhält man die komplexe Gleichung

$$\frac{1}{c}\frac{\partial(\mathfrak{H}+i\mathfrak{E})}{i\partial t}-\operatorname{rot}(\mathfrak{H}+i\mathfrak{E})=0, \tag{23}$$

in welcher nur die Verbindung

$$\mathfrak{F}=\mathfrak{H}+i\mathfrak{E} \tag{24}$$

auftritt. Ebenso kann man die letzten beiden Gleichungen in der Form

$$\operatorname{div}(\mathfrak{H}+i\mathfrak{E})=0 \tag{25}$$

vereinigen.

Bezeichnet man nun die Komponenten von $\mathfrak{F}$ mit X, Y, Z (die also als komplexe Zahlen betrachtet seien) und schreibt die Gleichuugen komponentenmäßig hin, so sieht man ohne weiteres, daß das so erhaltene System nichts anderes darstellt als die Gleichung (21 a), wenn man dort $T=0$ setzt.

Die Gleichung (21), die ebenso Lorentz-invariant ist und für alle Komponenten ebenso die Wellengleichung liefert, wie die Maxwellschen Gleichungen, konnte somit als deren natürliche formale Erweiterung aufgefaßt werden. Die Wellengleichung ergibt sich durch nochmalige Anwendung der ∇-Operation in der Form

$$\nabla(\overline{\nabla}F)=(\nabla\overline{\nabla})F=0. \tag{26}$$

Es ist nämlich der Operator $\nabla\overline{\nabla}$ offenbar ein Skalar und nichts anderes, wie das Laplacesche Δ in vier Dimensionen:

$$\nabla\overline{\nabla}=\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial l^2}. \tag{27}$$

5. Die Diracsche Gleichung für den Fall verschwindender Masse. Wenn man in Gleichung (21 a) die zweite Gleichung mit i multipliziert zur ersten addiert, ebenso die vierte Gleichung zur dritten, so ergeben sich zwei Gleichungen, in denen nur die Kombinationen $X+iY$ und $Z+iT$ vorkommen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(X+iY)}{\partial l}+i\frac{\partial(Z+iT)}{\partial x}-\frac{\partial(Z+iT)}{\partial y}-i\frac{\partial(X+iY)}{\partial z}&=0,\\ \frac{\partial(Z+iT)}{\partial l}+i\frac{\partial(X+iY)}{\partial x}+\frac{\partial(X+iY)}{\partial y}+i\frac{\partial(Z+iT)}{\partial z}&=0.\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Diese zwei Gleichungen können natürlich die ursprünglichen vier nicht ersetzen. Die Halbierung der Zahl der Gleichungen von den acht des Maxwellschen Schemas auf vier kam ja dadurch zustande, daß wir von

reellen zu komplexen Größen übergingen. Hier aber sind die X, Y, Z, T selbst schon komplex. Wir können aber noch zwei weitere Gleichungen hinzunehmen, indem wir das Gleichungssystem für die konjugiert komplexen Größen in Betracht ziehen und dort dieselben Operationen vornehmen. Offenbar haben wir dann alle Komponenten mit einem Stern zu versehen und außerdem zu beachten, daß das Glied mit $\partial/\partial l$ sein Vorzeichen wechselt. Wir erhalten also für die „besternten" Größen dieselben Gleichungen, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen im ersten Gliede.

Machen wir nun folgende Zuordnung:

$$\left.\begin{aligned} X + iY &= \psi_4, \quad X^* + iY^* = \psi_2, \\ Z + iT &= \psi_3, \quad Z^* + iT^* = \psi_1, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

so erkennen wir ohne weiteres, daß wir Diracs Gleichungen vor uns haben in der Form, wie sie im Lehrbuch von Weyl† explizite hingeschrieben sind, falls wir das Massenglied weglassen. Wir sehen also, daß der Operator ∇ den Diracschen Operator vollwertig ersetzen kann, was mit dem Vorteil verbunden ist, daß der Hamiltonsche Operator mit vektoranalytischen Größen in engerer Verbindung steht.

Es sei bemerkt, daß die Zuordnung der Diracschen Gleichungen zu den Maxwellschen in ähnlicher Weise von C. G. Darwin†† vorgenommen wurde, nur, daß im Maxwellschen Falle $T = 0$ zu setzen ist. Dann entsteht die Schwierigkeit, daß ψ_1 und ψ_3 nicht unabhängig voneinander sind, vielmehr die eine bereits durch die andere gegeben ist. Die Gleichungen (21) hingegen lassen gerade soviel Freiheit zu, wie es den Diracschen Gleichungen entspricht, und sind denselben tatsächlich äquivalent

Bevor wir zur Betrachtung der vervollständigten Diracschen Gleichungen übergehen, wollen wir noch auf eine wichtige Eigentümlichkeit der Gleichung (21) hinweisen, die uns später noch beschäftigen wird. Die Transformation der Größe F bei einer Lorentztransformation wird offensichtlich durch die Gleichungen nicht eindeutig vorgeschrieben. Denn schon ohne jede Drehung des Achsenkreuzes ist ja infolge des assoziativen Gesetzes der Multiplikation eine Transformation von der Form

$$F' = Fk \tag{30}$$

† Hermann Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig, Verlag S. Hirzel, 1928. S. 171.

†† l. c.; siehe Anmerkung * auf S. 447.

(wo k eine beliebige Quaternion ist) möglich, ohne daß am System etwas geändert würde. Allgemein kann man bei einer Lorentztransformation

$$\nabla' = p \nabla \bar{p}^* \tag{31}$$

für die Transformation von F' nur so viel sagen, daß

$$F' = pFk \tag{32}$$

sein muß, wo k noch eine beliebige Quaternion sein darf.

Im Spezialfall der Maxwellschen Gleichungen tritt diese Vieldeutigkeit darum nicht auf, weil von Anfang an $T = 0$ ist und verlangt werden muß, daß auch im neuen System $T' = 0$ bleiben soll. Dann muß also die Drehung, die F bei der Transformation (32) erfährt, notwendigerweise eine rein räumliche sein, und wir bekommen

$$k = \bar{p}. \tag{33}$$

Wir wissen, daß sich die elektromagnetische Feldstärke im vierdimensionalen Schema wie ein antisymmetrischer Tensor (Sechservektor) transformiert. Wir folgern also: Wenn wir von einer komplexen Quaternion wissen, daß sie sich transformiert wie

$$pF\bar{p}, \tag{34}$$

so ist der Zeitteil eine Invariante der Transformation, während Real- bzw. Imaginärteil der räumlichen Komponenten zu einem Sechservektor zusammenfaßbar sind. Man könnte natürlich den Beweis für diese Art der Transformation eines antisymmetrischen Tensors auch unmittelbar geben, doch wollen wir darauf der Kürze halber verzichten.

6. Die Diracsche Gleichung bei imaginärer Masse. Es ist naheliegend, die Einführung des Massengliedes dadurch zu versuchen, daß wir die rechte Seite der Gleichung (21) nicht 0 setzen, sondern ein dem F proportionales Glied einführen. Es ist jedoch zu beachten, daß nicht die zweimalige Wiederholung der $\overline{\nabla}$-Operation, sondern die Operation $\nabla\overline{\nabla}$ die Wellengleichung liefert. Andererseits können wir die spezifische Eigentümlichkeit des vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuums ausnutzen, daß

$$\overline{\nabla} = -\nabla^* \tag{35}$$

ist.

Wir machen nun den Ansatz

$$\overline{\nabla} F = \alpha i F^*, \tag{36}$$

wo α irgend eine reelle Zahl sei. Aus dieser Gleichung folgt unter Berücksichtigung der Regel (35):

$$\overline{\nabla} F^* = \alpha i F, \tag{37}$$

und so erhalten wir, wenn wir auf die erste Gleichung die Operation ∇ anwenden:

$$\nabla\overline{\nabla}F = -\alpha^2 F. \tag{38}$$

Wir erhalten so tatsächlich die verlangte Schrödingersche Gleichung, aber mit dem entgegengesetzten Vorzeichen des Massengliedes, was nur bei imaginärer Masse möglich wäre. Dieser Vorzeichenwechsel ist — wie wir später erkennen werden — tief begründet und ließe sich nicht durch Anbringung irgendwelcher numerischer Faktoren an der Gleichung aufheben. Obwohl einer imaginären Masse offenbar keine reale Bedeutung zukommt, ist es doch von heuristischem Wert, die Gl. (36) kurz zu diskutieren. Vereinigen wir je zwei Gleichungen wieder genau nach dem Schema der Gleichungen (28) und führen wir wieder die ψ-Größen im Sinne der Zuordnung (29) ein, so erhalten wir genau die Diracsche Gleichung, wenn man für die Masse m den imaginären Wert

$$m = -\frac{h}{2\pi c}\alpha i \tag{39}$$

setzt.

Das Transformationsgesetz der Quaternion F im Falle einer Lorentztransformation läßt sich sehr leicht finden. Setzen wir

$$F' = xFy, \tag{40}$$

so ergibt sich

$$\overline{\nabla}'F' = p^*\overline{\nabla}\,\overline{p}xFy. \tag{41}$$

Es muß also

$$x^* = p^*, \quad x = p, \quad y = y^* \tag{42}$$

sein, damit die Gleichung (36) auch im transformierten System bestehen bleibt. Die zweite Bedingung ist mit der ersten äquivalent. Die dritte Bedingung sagt aus, daß y eine reelle Quaternion sein muß.

Das Gesetz für die Transformation von F lautet also:

$$F' = pFr, \tag{43}$$

mit beliebigem reellen r, dessen Länge wir aber auf 1 normiert denken wollen. Einer Größe, die sich so transformiert, kann man offenbar keinen invarianten Sinn zuordnen. Bei rein räumlichen Drehungen ist p reell, dann könnte man $r = \overline{p}$ setzen, und F wäre ein Vektor. Bei allgemeinen Lorentztransformationen ist aber eine derartige Zuordnung unmöglich.

Das ist auch weiter nicht zu verwundern. Beim Aufstellen der Gleichung (36) nutzen wir ganz wesentlich die Eigenschaft des Raum-Zeit-Kontinuums aus, daß die eine Dimension imaginär ist. In einer rein reellen vierdimensionalen Mannigfaltigkeit würde eine Gleichung

von dem Charakter (36) ihren Sinn verlieren. Die Begriffsbildungen der Tensoranalysis sind aber von solcher Art, daß sie die Realitätsverhältnisse der quadratischen Fundamentalform nirgends ausnutzen und die Eigentümlichkeit $+3$, -1 für den Trägheitsindex der Wirklichkeit als eine zufällige Akzidenz betrachten. Hier aber wird gerade diese Eigentümlichkeit wesentlich ausgenutzt.

Wenn auch F selbst keinen invarianten Sinn hat, so kann man doch mit seiner Hilfe Größen bilden, denen ein solcher Sinn zukommt. Wir haben erstens eine Invariante:

$$F'\overline{F'} = pFr\bar{r}\overline{F}\overline{p} = pF\overline{F}\overline{p} = F\overline{F}. \tag{44}$$

Sie tritt als komplexe Größe auf und ist somit zwei reellen Invarianten äquivalent, gerade den beiden Invarianten der Diracschen Theorie. Weiterhin bildet die Größe

$$F\overline{F}^* \tag{45}$$

einen Vektor. Das Transformationsgesetz lautet ja

$$F'\overline{F'}^* = pFr\bar{r}^*\overline{F}^*\overline{p}^* = p(F\overline{F}^*)\overline{p}^*, \tag{46}$$

da r reell ist. Dieser Vektor, dessen Raumteil rein imaginär, Zeitteil rein reell ist, ist nichts anderes als der „Stromvektor der Wahrscheinlichkeit" in der Diracschen Theorie.

Andere kovariante Bildungen gibt es nicht, solange man keine Einschränkung für r vornimmt, was nicht ohne Willkür erfolgen kann.

7. Die Diracsche Gleichung bei reeller Masse. Man kann auch auf folgendem allgemeineren Wege zur Schrödingerschen Gleichung gelangen. Wir setzen $\overline{\nabla}F$ nicht einer aus F gebildeten Größe proportional, sondern führen eine neue Größe G ein:

$$\overline{\nabla}F = \alpha G. \tag{47}$$

Fordern wir jetzt

$$\nabla G = \beta F, \tag{48}$$

so ergibt sich offenbar

$$\nabla\overline{\nabla}F = \alpha\beta F. \tag{49}$$

Hierbei kann das Produkt $\alpha\beta$ sowohl positiv wie negativ sein. Durch Hineinnehmen eines Faktors in G kann man erreichen, daß die Konstanten auf der rechten Seite einander gleich oder anti-gleich werden, und so das System auf zwei Normalformen zurückführen. Nämlich erstens

$$\left.\begin{aligned}\overline{\nabla}F &= \alpha G,\\ \nabla G &= \alpha F,\end{aligned}\right\} \tag{50}$$

oder zweitens

$$\left.\begin{aligned}\overline{\nabla} F &= \alpha G,\\ \nabla G &= -\alpha F.\end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Betrachten wir zuerst den zweiten Fall. Gehen wir in der zweiten Gleichung zu den konjugiert komplexen Größen über, so können wir (51) auch ersetzen durch

$$\left.\begin{aligned}\overline{\nabla} F &= \alpha G,\\ \overline{\nabla} G^* &= \alpha F^*.\end{aligned}\right\} \tag{51a}$$

Man kann nun diese beiden Gleichungen addieren und schreiben:

$$\overline{\nabla}(F + G^*) = \alpha(F + G^*)^* \tag{52}$$

oder auch

$$\overline{\nabla}(F + iG^*) = i\alpha(F + iG^*)^*, \tag{53}$$

und damit haben wir unsere frühere Gleichung (36) wiedergefunden, für die Kombination $H = F + iG^*$.

Im ersten Falle jedoch, der gerade einer realen Masse entspricht, scheint eine derartige Vereinigung, die zu einer Gleichung für nur eine einzige Größe führen soll, nicht ohne weiteres möglich†. Dieser Fall soll uns im folgenden beschäftigen.

Wir setzen zweckmäßigerweise unsere Grundgleichung in folgender Form an:

$$\left.\begin{aligned}\overline{\nabla} F &= \alpha G^*,\\ \nabla G &= -\alpha F^*.\end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Nun können wir wieder zur Diracschen Gleichung gelangen, indem wir sowohl im ersten wie im zweiten System die Kombination ($I + iII$, $III + iIV$) hinschreiben. Dabei haben wir folgende Zuordnung vorzunehmen:

$$\left.\begin{aligned}X_1 + iY_1 &= \psi_4, & X_2^* + iY_2^* &= \psi_2,\\ Z_1 + iT_1 &= \psi_3, & Z_2^* + iT_2^* &= \psi_1,\end{aligned}\right\} \tag{55}$$

und für die Masse haben wir

$$m = -\frac{h}{2\pi c}\alpha. \tag{56}$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Quaternion F bzw. G. Damit ist aber das System (54), das ja aus acht Gleichungen besteht, offenbar noch nicht erschöpft. Wir können vielmehr jetzt die Rolle der F und G vertauschen und folgende Zuordnung vornehmen:

$$\left.\begin{aligned}X_2 + iY_2 &= \sigma_4, & X_1^* + iY_1^* &= \sigma_2,\\ Z_2 + iT_2 &= \sigma_3, & Z_1^* + iT_1^* &= \sigma_1.\end{aligned}\right\} \tag{57}$$

† Wir werden allerdings später sehen, daß auch hier entsprechende Kombinationen existieren, wenn man Quaternionen als Faktoren einführt.

Auch für die σ, die unabhängig sind von den ψ, besteht ein Diracsches Gleichungssystem, und zwar vollständig identisch mit dem ersteren, nur mit vertauschten Vorzeichen im Massenglied, infolge des Vorzeichenwechsels in der zweiten Gleichung (54). Diese zwei Systeme zusammen sind jetzt dem System (54) äquivalent†.

Die Transformation von F und G bei einer Lorentztransformation (31) ergibt sich leicht in folgender Form. Es muß sein:

$$\left.\begin{aligned} F' &= pFk, \\ G' &= \bar{p}Gk, \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

wobei k eine beliebige Quaternion sein darf.

Auch hier tritt eine eigentümliche Unbestimmtheit der Transformation auf, der in der Diracschen Theorie nichts entspricht, da dort die Transformation der ψ-Größen eindeutig ist. Das hat folgenden Grund. Bei einer Transformation der $(X_1, \ldots T_1)$, $(X_2, \ldots T_2)$ werden im allgemeinen, auf die ψ und σ umgerechnet, in der Transformation ψ- und σ-Größen gemischt auftreten. Setzen wir aber nur eine Diracsche Gleichung voraus — z. B. die, welche die ψ enthält —, so kommen nur solche Transformationen in Frage, in welche die σ-Größen nicht eingehen, die ψ sich also unter sich transformieren. Das heißt, wir zeichnen dann im Gleichungssystem (54) eine Untergruppe aus und verlangen, daß diese Untergruppe sich in sich selbst transformieren soll. Dadurch wird die Transformation der ψ-Größen (bis auf einen gemeinsamen Faktor) eindeutig festgelegt, doch kommt der ausgezeichneten Untergruppe keine invariante Bedeutung zu, während man das vom gesamten System vermuten kann. In der Tat wird sich das bestätigt finden, und es wird uns gelingen, das erweiterte System allgemein kovariant zu formulieren. Bevor wir aber dazu übergehen, ist es mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Diracschen Theorie von Interesse, die Diracsche Untergruppe mit ihren spezifischen Transformationseigenschaften näher ins Auge zu fassen.

8. Einheitliche Ableitung der Kovarianten der Diracschen Theorie. Wir setzen also jetzt das Gleichungssystem für die ψ allein voraus und lassen nur solche Transformationen zu, welche die ψ in sich überführen. Wir können leicht zeigen, daß die unbestimmte Quaternion k der Gleichung (58) unter dieser Bedingung praktisch gleich 1 gesetzt werden kann. Wir brauchen nämlich nur zu bedenken, daß jetzt die

† Eine Verdopplung der Diracschen Gleichung ist auch beim Madelungschen Schema (l. c.) vorhanden, wo acht komplexe Gleichungen hingeschrieben werden.

Kombination $X + iY$ und $Z + iT$ sich nur in dieser Vereinigung transformieren darf, da sonst auch die Größen $X - iY$ bzw. $Z - iT$ erforderlich wären, die aus den σ-Größen zu entnehmen sind. Für die Matrix der Transformation bedeutet das, wie man leicht zeigen kann, folgendes: Teilen wir das Quadrat der Matrix durch je einen horizontalen und vertikalen Schnitt durch die Mitte in vier kleine Quadrate, so muß in jedem dieser Quadrate gelten, daß die beiden Glieder in der Diagonale einander gleich, die beiden anderen anti-gleich sind. Prüfen wir die Matrix (7) einer p-Transformation auf diese Eigenschaft, so sehen wir, daß diese Bedingung in der Tat erfüllt ist. Bei einer q-Transformation mit der Matrix (10) hingegen ist das nur in zwei Quadraten der Fall, in den beiden anderen nicht. Wir müssen darum für die hintere k-Transformation k_1 und $k_2 = 0$ setzen, und was übrigbleibt ist nur eine Multiplikation sämtlicher ψ mit ein und derselben komplexen Zahl.

Diese Transformation ist trivial, wegen der Linearität der Gleichung. Es ist naturgemäß, sie dadurch auszuschalten, daß wir $k = 1$ setzen. Dann ist eine solche Ähnlichkeitstransformation, die auch ohne jede Drehung des Koordinatensystems möglich ist, ausgeschlossen und die Transformation von F und G eindeutig gemacht. In der Quantenmechanik geht aber die Normierung nicht so weit. Dort wird nur der Absolutbetrag jenes komplexen Faktors normiert, nicht aber seine Phase. Das liegt darin begründet, daß für die Quantenmechanik nur „hermitische Operationen“ eine Rolle spielen, für die diese Phase ohne Einfluß ist. Wenn wir also $k = 1$ setzen, so betrachten wir eine eingeschränktere Gruppe von Transformationen als die, die quantenmechanisch zulässig ist. Wir bekommen auf diese Weise sicher alle quantenmechanisch sinnvollen Kovarianten, aber möglicherweise noch mehr. Man kann nun so vorgehen, daß man alle konvarianten Gebilde der engeren Transformationsgruppe $k = 1$ untersucht und dann nachträglich jene unter ihnen ausscheidet, welche die genannte „Phasentransformation“ nicht vertragen.

Wir wollen also nunmehr eindeutig die Transformation

$$\left.\begin{aligned} F' &= pF, \\ G' &= pG \end{aligned}\right\} \tag{59}$$

betrachten. Es stehen uns jedoch die Größen F und G gar nicht zur Verfügung, sondern nur diejenigen Kombinationen ihrer Komponenten, die in den Gleichungen (55) zum Vorschein kommen. Wir führen nun

an ihrer Stelle eine einzige Quaternion H ein, die wir folgendermaßen den ψ-Größen zuordnen:

$$\left.\begin{aligned} X + iY &= \psi_4, \quad X^* + iY^* = \psi_2, \\ Z + iT &= \psi_3, \quad Z^* + iT^* = \psi_1. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Man kann leicht ausrechnen, daß H sich folgendermaßen aus F und G zusammensetzt:

$$2H = F + G + i(F - G)j_x \tag{61}$$

Setzen wir

$$G + F = I, \quad G - F = K, \tag{62}$$

so ist also

$$2H = I - iKj_x \tag{61a}$$

Es läßt sich auch leicht für H eine Differentialgleichung ableiten. Wenden wir nämlich auf (61a) die Operation $\overline{\nabla}$ an, unter Berücksichtigung, daß zwischen I und K ebenso die Gleichungen (54) gelten wie zwischen F und G, so ergibt sich

$$\begin{aligned} 2\overline{\nabla}H &= \alpha(K^* + iI^*j_z) = \alpha(-K^*j_z + iI^*)j_z \\ &= \alpha i(I^* + iK^*j_z)j_z = 2\alpha i H^* j_z, \end{aligned}$$

also

$$\overline{\nabla}H = \alpha i H^* j_z. \tag{63}$$

Diese Gleichung ist — wie man auch leicht direkt nachrechnen kann — der Diracschen Gleichung zwischen den ψ äquivalent†. Wir hätten, wenn uns nicht eine invariante Formulierung der Diracschen Gleichung vorschweben würde, von Anfang an von dieser Gleichung ausgehen und sie unserer Untersuchung zugrunde legen können.

Auch für H gilt die Transformation

$$H' = pH, \tag{64}$$

und wir können unmittelbar sehen, daß

$$H'\overline{H}' = pH\overline{H}\,\overline{p} = H\overline{H} \tag{65}$$

eine Invariante ist. Trennen wir reell und imaginär, indem wir setzen

$$H\overline{H} = A + Bi, \tag{66}$$

so erhalten wir zwei Invarianten — es sind dies gerade die beiden fundamentalen Invarianten der Diracschen Theorie.

Ebenso leicht erkennen wir, daß die Größe

$$H'\overline{H}'^* = p(H\overline{H})\overline{p}^* \tag{67}$$

† Statt des j_z auf der rechten Seite könnte natürlich auch j_x oder j_y auftreten, man hätte dann nur bei der Zuordnung der Komponenten zu den ψ in den Gleichungen (60) eine zyklische Vertauschung von X, Y, Z vorzunehmen.

einen Vektor bildet. Dieser Vektor stellt in der Diracschen Theorie den „Wahrscheinlichkeitsstrom" dar, seine Divergenzfreiheit wurde von Dirac† bewiesen.

Bemerkenswerterweise wird dieser Vektor durch drei andere ergänzt, die wir folgendermaßen gewinnen. Es sei V ein beliebiger Vektor. Wir bilden das Produkt

$$\overline{H} V H^* \tag{68}$$

und zeigen, daß es eine Invariante ist. In der Tat haben wir

$$\overline{H'} V' H'^* = \overline{H} \bar{p} p V \overline{p}^* p^* H^* = \overline{H} V H^*. \tag{69}$$

Nun schreiben wir dieses Produkt in folgender Form:

$$\overline{H} V H^* = \sum_{\alpha=1}^{4} (\overline{H} j_\alpha H^*) V_\alpha, \tag{70}$$

wenn wir die Komponenten von V mit V_α bezeichnen. Ist aber $\Sigma B_\alpha V_\alpha$ eine Invariante, so müssen die B_α notwendigerweise Komponenten eines Vektors bilden. Wir erhalten also einen Vektor mit den Komponenten

$$B_\alpha = \overline{H} j_\alpha H^*. \tag{71}$$

In Wirklichkeit ergeben sich auf diese Weise nicht nur ein, sondern vier Vektoren, denn die Invariante (68) ist ja selbst eine Quaternion und somit vier Invarianten äquivalent, da jeder Koeffizient der j_l in sich unverändert bleibt. Schreiben wir die Komponenten der vier Quaternionen in je eine Reihe untereinander, so erhalten wir ein quadratisches Schema, in dem in jeder Spalte die Komponenten je eines Vektors stehen.

Nun kann man aber das Schema (71) sehr einfach herstellen. Wir können es nämlich auffassen als eine orthogonale Transformation der j_α, und zwar handelt es sich offenbar (da die hintere Quaternion die konjugiert komplexe und überstrichene der vorderen ist) um eine reelle Lorentztransformation. Wir bilden also erst aus $\overline{H}$ eine p-Matrix, aus H^* eine q-Matrix und multiplizieren diese beiden Matrizen. Die resultierende Matrix, angewendet auf die j_α, gibt ein Schema, bei dem nur einfach die Spalten mit den Reihen zu vertauschen sind. Die Komponenten der einzelnen Vektoren stehen aber in je einer Spalte. Also geben die Reihen der erhaltenen Matrix schon unmittelbar die vier Vektoren. Der vierte ist dabei mit dem schon früher erhaltenen Stromvektor identisch.

Die erhaltene Transformationsmatrix ist aber eine orthogonale. Wir erhalten somit in jedem Punkt vier aufeinander senkrechte

† Proc. Roy. Soc. **118**, 251, 1928.

Vektoren. Der eine von ihnen ist der Stromvektor. Die Längen aller dieser Vektoren sind unter sich gleich†.

Das Quadrat der Länge ist nämlich für alle vier

$$= (H\overline{H})(H^*\overline{H^*}) = A^2 + B^2.$$

Auch die Divergenz dieser Vektoren, die sich ja als Invariante ergeben muß, läßt sich sehr einfach berechnen. Wir haben dann zu bilden:

$$\sum \frac{\partial B_\alpha}{\partial x_\alpha} = \sum\Big(\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\overline{H} j_\alpha H^*\Big) = (\overline{H}\nabla)H^* + \overline{H}(\nabla H^*)$$

$$= (\overline{\overline{\nabla} H})H^* - \overline{H}(\overline{\nabla} H)^* = U - \overline{U}^*, \tag{72}$$

wo wir

$$U = (\overline{\overline{\nabla} H}) \cdot H^* \tag{73}$$

gesetzt haben. Da für H die Differentialgleichung (63) besteht, so folgt

$$U = -\alpha i j_z \overline{H}^* H^* = -\alpha i (A - iB) j_z \tag{74}$$

und so erhalten wir

$$\sum \frac{\partial B_\alpha}{\partial x_\alpha} = -2\alpha B j_z. \tag{75}$$

Es hat also nur der Vektor, der zur dritten Reihe der Matrix gehört, eine von Null verschiedene Divergenz.

Die übrigen drei orthogonalen Vektoren — unter ihnen der Stromvektor — sind divergenzfrei.

Wir können die erhaltenen vier Vektoren auch noch in folgender Form schreiben:

$$B^{(i)} = H j_i \overline{H}^*, \tag{76}$$

wo j_i irgend eine von den vier Quaternioneneinheiten ist. Unempfindlich gegen die Phasentransformation sind nur der dritte und vierte Vektor. Der vierte ist der bereits genannte Diracsche Stromvektor. Der dritte,

$$B^{(3)} = H j_z \overline{H}^*, \tag{77}$$

ist jener, dessen Divergenz von Null verschieden ist.

In ähnlich systematischer Weise können wir die Tensoren der Diracschen Theorie auffinden. Bilden wir

$$H' j_\alpha \overline{H}' = p H j_\alpha \overline{H} \overline{p}, \tag{78}$$

wo j_α eine der drei räumlichen Quaternioneneinheiten sein soll. (Die vierte Einheit liefert nur die bereits bekannte Invariante.) Von einer

† Dieses geometrische Ergebnis ist methodisch sehr interessant, besonders im Hinblick auf die Einsteinsche Theorie des „Fernparallelismus", die ja auf solche „lokale n-Beine" aufgebaut ist.

Größe, die sich so transformiert, wissen wir schon, daß sie in ihrem Raumteil als antisymmetrischer Tensor zu betrachten ist, wenn man reell und imaginär trennt (genau, wie wir das bei der elektromagnetischen Feldstärke gesehen haben). Der Zeitteil gibt eine Invariante. Dieser Zeitteil ist jedoch bei allen drei Gebilden $= 0$ und liefert somit nichts.

Die Phasentransformation verträgt nur die mit j_z gebildete Größe

$$H j_z \overline{H}, \tag{79}$$

die somit quantenmechanisch allein zulässig ist. Dieser antisymmetrische Tensor ist von C. G. Darwin† aufgestellt worden.

Es gibt noch eine andere Möglichkeit, zu einem Tensor zu gelangen. Wir bilden mit Hilfe der zwei Vektoren U und V die Invariante

$$\overline{H}' U' \overline{V}' H' = \overline{H} \overline{p} p U \overline{p}^* p^* \overline{V} \overline{p} p H = \overline{H} U \overline{V} H. \tag{80}$$

Schreiben wir dieselbe in der Form

$$\sum_{\mu,\nu} (\overline{H} j_\mu \overline{j}_\nu H) U_\mu V_\nu, \tag{81}$$

so erhalten wir eine bilineare Form, deren Koeffizienten Tensorkomponenten sein müssen:

$$T_{ik} = \overline{H} j_i \overline{j}_k H. \tag{82}$$

Auch hier erhalten wir gleichzeitig vier Tensoren, da die Komponenten in Form von Quaternionen auftauchen und von jedem Einheitsvektor eine Tensorkomponente abgelöst werden kann.

Wir hätten ebensogut auch von der Invarianten

$$\overline{H}^* \overline{U} V H^* \tag{83}$$

ausgehen können und erhalten dann entsprechend den Tensor

$$T'_{ik} = \overline{H}^* \overline{j}_i j_k H^*. \tag{84}$$

Damit haben wir alle kovarianten Bildungen nullter, erster und zweiter Stufe, die aus den Fundamentalgrößen quadratisch aufgebaut sind, für die eingeschränkte Gruppe $k = 1$ aufgezählt.

Die Kovarianten der Diracschen Theorie sind in der Literatur bereits behandelt worden††. Es dürfte jedoch die hier gegebene einheitliche Entwicklung durch ihre Übersichtlichkeit und Einfachheit an methodischer Überzeugungskraft anderen Darstellungen überlegen sein.

9. Das Versagen des Stromvektors gegenüber strenger Kovarianz. Wenn wir unseren Ideengang noch einmal überblicken, so können wir folgendes sagen: Wir sind ausgegangen von einem größeren

† Proc. Roy. Soc. **120**, 621, 1928.

†† Vgl. insbesondere J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **48**, 868, 1928.

System von Gleichungen und fanden, daß die Transformation der Funktionen durch die Gleichungen nicht eindeutig bestimmt wird. Wir verlangten aber, daß eine bestimmte Untergruppe des Systems sich in sich transformieren soll, und durch diese Forderung war es möglich, die Unbestimmtheit der Transformation zu beheben.

Wir hätten jedoch, wenn es uns nur auf die Untersuchung der Diracschen Gleichung ankommt, ebensogut von Anfang an die Gleichung (63) zugrunde legen können, die wir aus dem größeren System für eine gewisse Kombination von F und G abgeleitet haben, hätten die Zuordnung (60) vornehmen können und damit zeigen, daß die Gleichung (63) dem Diracschen System tatsächlich äquivalent ist. Wenn wir nun diesen Weg einschlagen und die Transformation der Funktion H unmittelbar aus diesem System berechnen wollen, so ergibt sich eine eigentümliche Diskrepanz zu unseren letzten Ergebnissen, die vielleicht nicht ohne Bedeutung ist. Stellt man die Transformation von H in der Form

$$H' = p\,H\,k \tag{85}$$

dar, so erhält man für die Quaternion k folgende Bedingungsgleichung:

$$j_z\,k = k^*\,j_z. \tag{86}$$

Es ist nun keineswegs so, daß diese Bedingung eine allzu weitgehende Einschränkung für k bedeuten würde, so daß etwa nur eine triviale Ähnlichkeitstransformation übrigbliebe. Vielmehr sagt die Bedingung (86) nur aus, daß der x- und y-Teil von k rein imaginär, der s- und l-Teil rein reell sein muß. Und wenn wir auch die natürliche Längennormierung, die ja gerade die triviale Ähnlichkeitstransformation ausschließt, durchführen, so bleibt doch noch eine sehr wesentliche 3-parametrige Gruppe von Transformationen übrig, die keineswegs etwas mit der „Phasenunbestimmtheit" der ψ zu tun hat. Vielmehr beobachtet man, daß bei dieser Transformation, die ohne jede Drehung des Achsenkreuzes möglich ist, die neuen ψ sich nicht nur durch die früheren ψ, sondern auch noch durch deren Konjugierten ψ^* ausdrücken. Da die ψ nur die Rolle von Hilfsgrößen spielen, kann man keine objektiven Gründe für das Ausschließen dieser Transformationen angeben, um so weniger, da sie für die (X, Y, Z, T) durchaus normale Transformationen sind (ohne Auftreten der Konjugierten) und nichts dafür anzuführen ist, weshalb man nicht diese Größen an Stelle der ψ als fundamentale Größen einführen soll, wo doch offensichtlich der Hamiltonsche Operator mit tensoranalytischen Größen in engerem Kontakt steht als der Diracsche Operator. Läßt man aber diese Transformationen zu, so geht ein großer

Teil der aufgestellten Kovarianten in Verlust. Erhalten bleiben nur die Invariante $H\overline{H}$ und ein Vektor. Es ist dies aber nicht der divergenzfreie Stromvektor, sondern jener Vektor $B^{(3)}$, dessen Divergenz sich als von Null verschieden erwiesen hat. In der Tat finden wir

$$H' j_z \overline{H}^* = p H k j_z \bar{k}^* \overline{H}^* \bar{p}^* = p H j_z \overline{H}^* \bar{p}^*, \tag{87}$$

weil nach (86)

$$j_z = k^* j_z \bar{k} = k j_z \bar{k}^* \tag{88}$$

ist. Für den Stromvektor läßt sich die Invarianz gegenüber dieser k-Transformation nicht beweisen. Der Vektor $B^{(3)}$ ist also der einzige, der als wirklich streng kovariant in Frage kommt, bei den anderen Gebilden (insbesondere auch beim Stromvektor) wird die Kovarianz durch eine immerhin willkürliche Einschränkung erzeugt†.

Dieser Umstand scheint sehr darauf hinzuweisen, daß die Diracsche Gleichung nicht als ein abgeschlossenes System für sich, sondern als Bestandteil eines größeren Systems zu betrachten ist.

10. Kovariante Formulierung der verdoppelten Diracschen Gleichung. Wir wollen jetzt das System (54) als Ganzes betrachten und seine Transformationseigenschaften untersuchen. Das System ist, wie wir sahen, zwei simultanen Diracschen Gleichungen äquivalent, die zwei unabhängige Gruppen von Größen: ψ und σ, enthalten. Vom Standpunkt des Gesamtsystems aus wäre aber eine solche Zerlegung ganz gekünstelt und unnatürlich und auch als mathematisches Hilfsmittel nicht von Vorteil, weil sie der Heraussonderung einer nicht innerlich bevorzugten Untergruppe gleichkäme. Wir wollen davon Abstand nehmen und uns vielmehr jetzt vom Gesichtspunkt leiten lassen, daß den in den Gleichungen vorkommenden Größen F und G ein kovarianter Sinn zukommen soll. Dieses Prinzip wird uns dazu führen, die Unbestimmtheit der Transformation, die in der Freiheit der Quaternion k liegt, aufzuheben, während wir das bis jetzt gerade durch das Heraussondern einer in sich nicht kovarianten Untergruppe von Gleichungen erreicht haben.

† Anmerkung bei der Korrektur. Verfasser hatte nicht vermutet, daß die Transformationsverhältnisse sich durch Einführung des Vektorpotentials ändern könnten. Dies ist aber tatsächlich der Fall, so daß bei der Erweiterung des Systems durch das äußere Feld die hier gefundene besondere Gruppe von Transformationen in Verlust gerät. Der Einwand, der gegen die übliche Transformationstheorie der ψ-Funktionen erhoben wurde, wird damit hinfällig. Die näheren Einzelheiten befinden sich in einer demnächst erscheinenden Arbeit: „Zur kovarianten Formulierung der Diracschen Gleichung".

Wir schreiben noch einmal die Transformationsgleichungen unserer Funktionen F und G hin:

$$\left.\begin{aligned} F' &= pFk, \\ G' &= pGk^*, \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

wo k beliebig sein kann und nur der immer möglichen, weil natürlichen Normierung $k\bar{k} = 1$ unterworfen sei. Bevor wir dazu übergehen, nach dem Prinzip der Kovarianz k festzulegen, wollen wir bemerken, daß auch bei beliebig gelassenem k gewisse Invarianten und Kovarianten möglich sind.

Nämlich erstens die beiden Invarianten

$$F\overline{F}, \quad G\overline{G}, \tag{89}$$

die nun vier reellen Invarianten äquivalent sind.

Dann die beiden Vektoren

$$F\overline{G}^*, \quad G\overline{F}^*, \tag{90}$$

denn es ist z. B.

$$F'\overline{G}'^* = pFk\bar{k}\,\overline{G}^*\overline{p}^* = p(F\overline{G}^*)\overline{p}^*. \tag{91}$$

Die beiden Vektoren (90) sind jedoch nicht unabhängig voneinander, vielmehr ist der zweite gleich dem konjugiert komplexen und überstrichenen Wert des ersten. Es genügt also, $F\overline{G}^*$ allein zu betrachten.

Man könnte vermuten, daß dieser Vektor — bzw. sein Real- oder Imaginärteil — dem Stromvektor entsprechen müßte, weil er die analoge Bildung zu $H\overline{H}^*$ darstellt. Rechnet man aber seine Divergenz aus nach einem ganz ähnlichen Verfahren, wie wir es in (72) angewendet haben, so finden wir das nicht bestätigt. Vielmehr ergibt sich

$$\mathrm{Div}\,(F\overline{G}^*) = \alpha[(F\overline{F}) + (G\overline{G})^*]. \tag{92}$$

Man könnte diesen Befund als negatives Moment gegen die hier versuchte Auffassung ins Feld führen. Tatsächlich wäre aber dieser Einwand nicht gerechtfertigt. Denn dieser Vektor, der dadurch ausgezeichnet ist, daß er bei nicht eingeschränkter Transformation der Gleichungen trotzdem immer kovariant bleibt, entspricht ja gar nicht dem Stromvektor der Diracschen Theorie, sondern jenem Vektor (77), dessen Divergenz auch dort nicht verschwindet. Den Diracschen Stromvektor hingegen kann man nicht in eindeutiger Weise einem kovarianten Gebilde korrespondieren lassen, weil er nicht durch invariante Eigenschaften ausgezeichnet ist, seine Kovarianz vielmehr, wie wir das im letzten Abschnitt fanden, durch eine nicht notwendige Einschränkung der Transformationsmöglichkeiten zustande kommt.

Wir haben in unserer formalen Einleitung zweierlei Größen tensoranalytisch interpretieren können. Wenn $k = \bar{p}^*$ ist, haben wir es mit einem Vektor zu tun. Wenn $k = \bar{p}$ ist, können wir das Gebilde als schiefsymmetrischen Tensor — in seinem Zeitteil als Invariante — auffassen. Eigentümlicherweise treten beide Bildungen auf, welche Wahl wir auch treffen mögen. Nur daß F und G dann ihre Rollen vertauschen.

Wir wollen also

$$k = \bar{p} \tag{93}$$

wählen. Durch diese Wahl haben wir F als antisymmetrischen Tensor gesetzt, G als einen Vektor. Jetzt treten in unserer Gleichung nur noch konvariante Größen auf. Auch sind beide Systeme von Gleichungen schon in sich konvariant, nicht nur das Gesamtsystem.

Behandeln wir vorerst das erste System. Dieses System zeigt weitgehende Verwandtschaft mit den Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes. Wir denken dabei nicht an die Vakuumgleichungen, sondern an die vollständigen Gleichungen, in denen auf der rechten Seite der Stromvektor steht. Man kann nämlich die Maxwellschen Gleichungen, wenn ein Stromvektor da ist, durch die komplexe Zusammenfassung (24) auf folgende Form bringen:

$$\overline{\nabla} F = S^*, \tag{94}$$

wobei S den Stromvektor bedeutet, aufgefaßt als Quaternion. Das ist aber gerade unsere erste Gleichung, die somit eine sehr einfache Interpretation an Hand einer klassischen Analogie erfährt. Nur wäre für das Maxwellsche Schema $F_4 = 0$ zu setzen, aber das Auftreten dieses Gliedes bedeutet bloß, daß auf der linken Seite noch der Gradient einer Skalaren hinzukommt. Außerdem hat die komplexe Beschaffenheit unseres Vektors G das zu bedeuten, daß nicht nur ein elektrischer, sondern auch ein magnetischer Strom zu berücksichtigen ist.

Wesentlich neu und der klassischen Theorie fremd ist das Hinzukommen der zweiten Gleichung. Sie bedeutet, daß eine „Rückkopplung“ da ist zwischen Strom und Feldstärke, eine Rückwirkung des Feldes auf den Strom. Im Auftreten dieser Gleichung ist der eigentliche Effekt zu erblicken, der zum Zustandekommen der Schrödingerschen Gleichung führt.

Auch die zweite Gleichung hat einen einfachen kovarianten Sinn. Eine Gleichung dieser Art ist uns ebenfalls aus der Theorie des elektromagnetischen Feldes wohl bekannt. Stellen wir nämlich die elektro-

magnetische Feldstärke mit Hilfe eines Vektorpotentials Φ_i dar, so haben wir, den Vektor Φ_i als Quaternion betrachtet, die Gleichung:

$$\overline{\nabla}\,\Phi = -F^*, \tag{95}$$

das ist aber gerade die zweite unserer Gleichungen, wobei nur zu berücksichtigen ist, daß bei uns Φ als eine komplexe Quaternion zu betrachten ist. Das bedingt, daß außer der üblichen „Rotationsbildung" auch noch die „duale" Bildung in Erscheinung tritt, entsprechend dem Auftreten eines „magnetischen Vektorpotentials".

So können wir also nach Belieben mit den gewohnten vektoriellen Symbolen so gut wie mit den Bezeichnungen der Tensoranalysis unser Gleichungssystem in die übliche Sprache der Physik übertragen, wir brauchen nur die entsprechenden Gleichungen des elektromagnetischen Feldes in Anwendung zu bringen und die korrespondierenden Größen einzusetzen. Der einzige Unterschied ist, daß die Kontinuitätsbedingung für den Strom aus der allgemeinen Struktur der Gleichungen nicht herauszulesen ist, wegen Auftreten der überschüssigen Invarianten, die in der Maxwellschen Theorie fehlt. Diese Invariante bewirkt es, daß das Verschwinden der Divergenz für den Stromvektor keine notwendige Folge der Gleichungen ist, das Gleichungssystem keine inneren Abhängigkeiten enthält. (Fehlen von Identitäten.)

Wir wollen der besseren Verständlichkeit halber die resultierenden Gleichungen in tensoranalytischer Form explizite hinschreiben. Es treten folgende Größen auf:

Ein antisymmetrischer Tensor: $F_{ik} = -F_{ki}$ („elektromagnetische Feldstärke"). Der „duale" Tensor sei mit $\widetilde{F}_{ik}$ bezeichnet*.

Zwei Vektoren: S_i und M_i („elektrischer und magnetischer Strom").

Zwei Invarianten: S und M.

Wir erhalten insgesamt 16 Gleichungen, die in zwei Gruppen, (A) und (B), zerfallen. Die Gruppe (A) enthält zwei Vektorgleichungen. Die Gruppe (B) enthält eine antisymmetrische Tensorgleichung (sechs Gleichungen) und zwei skalare Gleichungen.

---

* Die duale Zuordnung hat nach folgendem Schema zu erfolgen:

$$\widetilde{F}_{12} = i F_{34}, \ldots, \widetilde{F}_{14} = i F_{23}, \ldots$$

(Die Punkte bedeuten zyklische Vertauschung von 1, 2, 3.)

Die Gleichungen lauten mit der üblichen Symbolik der Tensorenrechnung folgendermaßen:

$$\left.\begin{array}{l} \text{(A)} \quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial S}{\partial x_i} + \dfrac{\partial F_{i\mu}}{\partial x_\mu} = \alpha S_i, \\ \dfrac{\partial M}{\partial x_i} - \dfrac{\partial \widetilde{F}_{i\mu}}{\partial x_\mu} = \alpha M_i; \end{array}\right. \\ \text{(B)} \quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial S_i}{\partial x_k} - \dfrac{\partial S_k}{\partial x_i} + \left(\dfrac{\partial M_i}{\partial x_k} \sim \dfrac{\partial M_k}{\partial x_i}\right) = \alpha F_{ik}, \\ \dfrac{\partial S_\mu}{\partial x_\mu} = \alpha S, \\ \dfrac{\partial M_\mu}{\partial x_\mu} = \alpha M. \end{array}\right. \end{array}\right\} \tag{96}$$

Die Konstante α ist dabei definiert durch

$$\alpha = \frac{2\pi mc}{h}. \tag{97}$$

Das gesamte System weist ebenso wie die Diracschen Gleichungen eine weitgehende Symmetrie auf. Es ist jedoch fraglich, ob allen Größen eine wirkliche Bedeutung zukommt. So könnte man vermuten, daß die beiden Skalaren S und M in Wirklichkeit nicht auftreten. Die erste Gruppe von Gleichungen wäre dann mit dem Maxwellschen Schema vollständig äquivalent. Die Kontinuitätsbedingung für den Strom wäre eine Folge der Gleichungen. Trotz dieser Spezialisierung würde die früher erwähnte Schwierigkeit, die sich bei der Zuordnung von Darwin ergab (siehe S. 455), jetzt nicht mehr auftreten. Denn die beiden Gruppen von ψ-Größen (ψ und σ) sind ja nicht der Feldstärke allein, sondern Feldstärke und Stromvektor zusammen zugeordnet, und in jeder Gruppe kommen [wie die Gleichungen (55) und (57) zeigen] beiderlei Größen vor. Daher ergibt sich jetzt trotz der Spezialisierung keine algebraische Beziehung zwischen den ψ.

Weiterhin ließe sich aus den Maxwellschen Gleichungen auch noch ein anderer heuristischer Gesichtspunkt gewinnen, nämlich für den „magnetischen Stromvektor“ M_i, der dort verschwindet. Hier muß man allerdings beachten, daß man keineswegs über Größen so frei verfügen kann wie in der gewöhnlichen Feldtheorie. Denn infolge der doppelten Kopplung gibt es hier keine abhängigen und unabhängigen Größen, und die Zahl der Gleichungen ist ebenso groß wie die Zahl der Unbekannten. Es ist ja gerade das Charakteristische für die Gleichungen der Quantenmechanik, daß sie mit homogenen Gleichungen arbeitet („Eigenlösungen“),

und die artfremden Funktionen (Energie, Vektorpotential) nicht als „rechte Seiten" von Gleichungen, sondern als Faktoren auftreten. Wenn wir in unserem System gewisse Größen gleich Null setzen, so würde eine Überbestimmung entstehen: Die Zahl der Gleichungen wäre größer als die Zahl der Unbekannten. Es müßte also dann, um nicht zu einem Widerspruch zu gelangen, ein solches Nullsetzen gleichzeitig durch ein Fortlassen von Gleichungen kompensiert werden — es sei denn, daß eine Anzahl von Identitäten vorhanden ist, wodurch die überschüssigen Gleichungen als bloße Folgen der übrigen erscheinen.

Vom mathematisch-ästhetischen Gesichtspunkt aus wäre damit allerdings ein wesentlicher Gewinn verbunden. Es ist nicht zu leugnen, daß die weitgehende Symmetrie der Maxwellschen Gleichungen in bezug auf Dualität zwischen elektrischer und magnetischer Feldstärke nur so lange besteht, solange man die Gleichungen in den Symbolen der dreidimensionalen Vektoranalyse hinschreibt. Vom vierdimensionalen tensoranalytischen Standpunkt aus besteht zwischen den beiden Systemen der Maxwellschen Gleichungen ein innerlicher Unterschied, der sich auch in der Wirklichkeit im Fehlen des magnetischen Stromes offenbart. In dem einen System tritt eine normale Divergenz auf, das andere System hingegen enthält die Divergenz der „dualen" Feldstärke. Die tensoranalysische Formulierung ist wohl einwandfrei, es wird jedoch eine Zufälligkeit des vierdimensionalen Raumes ausgenutzt: daß der „duale" Tensor bei einem Tensor zweiter Stufe auch wieder gerade zweiter Stufe ist. Das prinzipielle Hervortreten dieses Umstandes ist logisch wenig befriedigend.

Setzt man nun in unseren Gleichungen (96) den magnetischen Strom $M_i = 0$, so muß man gleichzeitig in der Gruppe (A), die dem Maxwellschen System entspricht, gerade diejenigen Gleichungen, die die Divergenz des dualen Tensors enthalten, weglassen. Diese Gleichungen sind dann Folgen der Gruppe (B) und gehören nicht mehr als Bestimmungsstücke zum System. Es würde dann die „duale" Bildung im System überhaupt nicht mehr vorkommen. Wir hätten zehn Gleichungen für zehn Größen, nämlich einerseits die vier Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\partial F_{i\mu}}{\partial x_\mu} = \alpha S_i, \tag{98 A}$$

andererseits die sechs Rückkopplungsgleichungen

$$\frac{\partial S_i}{\partial x_k} - \frac{\partial S_k}{\partial x_i} = \alpha F_{ik}. \tag{98 B}$$

Die Divergenzgleichung für die Ladung ist jetzt eine Konsequenz der Gleichungen, ebenso die fehlenden vier Maxwellschen Gleichungen.

Allerdings ist dieses System so unsymmetrisch geworden, daß eine direkte Beziehung zu den Diracschen Gleichungen in Frage gestellt zu sein scheint, obwohl auch dieses System von erster Ordnung ist und die Schrödingersche Wellengleichung für jede Komponente auch hier herauskommt. Tatsächlich gelangen wir auch jetzt wieder zur Diracschen Gleichung, wenn wir zu unserem System noch die Maxwellschen Gleichungen zweiter Art ebenso wie die Divergenzgleichung für den Strom hinzunehmen, die ja als Identitäten wirklich bestehen, wenn sie auch nichts Neues zum System hinzufügen. Die acht Diracschen Gleichungen für die ψ-Größen bilden wieder eine Untergruppe unseres Gesamtsystems, und besagen etwas weniger als unsere zehn Gleichungen. Jetzt tritt aber in den ψ-Größen schon eine Einschränkung auf. Denn aus unserer Zuordnung (55) erkennen wir, daß — da der Vektor G jetzt nicht mehr komplex ist, sondern in seinem Raumteil reell, in seinem Zeitteil imaginär — die Größe $\psi_1 = S_x - iS_l$ zu einer rein reellen Quantität wird. Bei den übrigen ψ kommt eine ähnliche Spezialisierung nicht zustande.

Es ist selbstverständlich, daß erst die Ergänzung der Gleichungen für das Vorhandensein eines äußeren Feldes darüber entscheiden kann, ob den hier niedergelegten Anschauungen eine reale Bedeutung zukommt oder nicht. Unser Ziel war enger gesetzt. Wir haben die Frage aufgeworfen, ob man die Diracsche Theorie so formulieren kann, daß man dabei ausschließlich mit feldtheoretisch vernünftigen Größen operiert. Wir fanden einen Weg, der fast eindeutig vorgeschrieben war und in der Tat zum vermuteten Resultat führte. Es ergab sich ein kovariantes System von großer innerer Geschlossenheit, das in mancher Beziehung neue Ausblicke zuläßt. Auch eine gewisse Willkür, die der Diracschen Transformationstheorie, wie aufgezeigt wurde, anhaftet und auf einen tieferen Grund hinweist, wird hierbei ausgeschaltet, da hier in den Tranformationen jede Unbestimmtheit aufgehoben ist.

Sollte sich der hier eingeschlagene Weg als nicht erfolgreich erweisen, so wäre damit mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, daß es hoffnungslos erscheint, hinter der Diracschen Theorie einen feldtheoretischen Hintergrund zu vermuten. Denn unsere Entwicklungen lassen kaum einen Zweifel zu, daß dieser nur in der hier gefundenen Richtung liegen kann, wenn er überhaupt vorhanden ist.

In formaler Beziehung ist als Gewinn zu buchen, daß eine Methode entwickelt wurde, die die Transformationseigenschaften der Diracschen Größen in sehr einheitlicher und durchsichtiger Weise darzustellen gestattet.

Berlin-Nikolassee, Juli 1929.

Zur kovarianten Formulierung der Diracschen Gleichung.

Von **Cornel Lanczos** in Berlin.

(Eingegangen am 3. August 1929.)

In Fortsetzung der vorangegangenen Untersuchung wird der dort angewandte Formalismus auf den Fall ausgedehnt, daß ein äußeres elektrisches Feld da ist, und die kovariante Formulierung wird wieder durchgeführt. Das erhaltene Gleichungssystem läßt keine Einschränkung in der Mannigfaltigkeit der Größen zu, wenn eine unerwünschte Überbestimmung vermieden werden soll. Auch das gemischte Auftreten der dualen Bildungen weist auf eine innere Unwahrscheinlichkeit des Systems hin und läßt die Notwendigkeit einer Modifikation der zugrunde gelegten Diracschen Gleichung vermuten.

Wir haben in einer früheren Arbeit* gezeigt, daß das Diracsche System für das freie Elektron in engem Zusammenhang mit dem Hamiltonschen Quaternionenoperator steht, und gelangten infolge der nahen Beziehungen dieses Operators zu den tensoranalytischen Bildungen des vierdimensionalen Raumes zu einer vollständigen tensoranalytischen Beschreibung. Das Operieren mit der imaginären Einheit erweist sich dabei als rein formales Hilfsmittel, verschwindet aber aus dem resultierenden System, das nur noch reelle vektoranalytische Größen enthält. Insbesondere tauchte ein antisymmetrischer Tensor von der Art der elektromagnetischen Feldstärke auf, weiterhin zwei Vektoren, die in Parallele zu setzen sind zum elektrischen bzw. magnetischen Strom der Maxwellschen Theorie. Die Kopplungen dieser Größen entsprechen nämlich vollständig jenen der Maxwellschen Gleichungen, nur daß noch eine weitere Kopplung vorhanden ist, die im Zusammenwirken mit der anderen das Auftreten der Schrödingerschen Gleichung bedingt. Da wir uns bis jetzt nur mit der Gleichung für das freie Elektron beschäftigt haben, soll die Untersuchung jetzt ausgedehnt werden auf den Fall, daß auch ein äußeres elektrisches Feld mit zu berücksichtigen ist.

Die Vorschrift zur Ergänzung lautet bei der Diracschen Gleichung so, daß man die Operation $\frac{\partial}{\partial x_i}$ zu ergänzen hat durch Addition von $i\Phi_i$, wo Φ_i das äußere Vektorpotential bedeutet, multipliziert mit $\frac{2\pi}{h}e$:

$$\Phi_i = \frac{2\pi}{h} e \varphi_i. \tag{1}$$

* ZS. f. Phys. **57**, 447, 1929; im folgenden als l. c. zitiert.

Es ist offenbar, daß diese Erweiterung nach derselben Vorschrift auch in unserem kovarianten System möglich ist, ohne daß die Kovarianz gestört würde. Denn die Komponenten Φ_i transformieren sich ebenso, wie die $\frac{\partial}{\partial x_i}$, und das Auftreten von i macht keinerlei Schwierigkeiten, da in unserem Quaternionenschema beliebige komplexe Größen auftreten durften, trotzdem die reelle Interpretation von Haus aus gesichert ist.

Wir schreiben unsere Grundgleichungen (54) l. c. wieder auf, und zwar in einer Form, die von den spezifischen Realitätsverhältnissen des wirklichen Raum-Zeit-Kontinuums keinen Gebrauch macht und somit die wirkliche Kovarianz sichert:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\nabla} F &= \alpha G^* \\ \nabla G^* &= \alpha F \end{aligned}\right\}. \tag{2}$$

Wenden wir nun die Regel an, die Operation $\frac{\partial}{\partial x_i}$ durch $\frac{\partial}{\partial x_i} + i\Phi_i$ zu ersetzen, so resultiert folgendes System:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\nabla} F + i\bar{\Phi} F &= \alpha G^* \\ \nabla G^* + i\Phi G^* &= \alpha F \end{aligned}\right\}. \tag{3}$$

Φ ist dabei die Quaternion, die das Vektorpotential Φ_i repräsentiert, deren Komponenten also die Φ_i sind. Sie ist in ihrem räumlichen Teil reell, im zeitlichen rein imaginär, und darum gilt — genau wie für ∇ — die Regel:

$$\Phi^* = -\bar{\Phi}. \tag{4}$$

Wir schreiben nun die Gleichung (3) wieder in der Form, daß wir in der zweiten Gleichung das konjugiert Komplexe nehmen und erhalten somit unsere Grundgleichungen mit der erstrebten Ergänzung in folgender Gestalt:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\nabla} F + i\bar{\Phi} F &= \alpha G^* \\ \overline{\nabla} G - i\bar{\Phi} G &= -\alpha F^* \end{aligned}\right\}. \tag{5}$$

Bevor wir dazu übergehen, das gesamte Gleichungssystem zu betrachten, wollen wir erst die Diracsche Gleichung aufsuchen, die eine Untergruppe des vollständigen Systems darstellen muß. Wir sahen [vgl. Gleichung (61) l. c.], daß eine solche besteht für die Kombination

$$H = \tfrac{1}{2}[(F+G) + i(F-G)j_z], \tag{6}$$

ebenso gilt eine für die Kombination

$$H' = \tfrac{1}{2}[(G+F) + i(G-F)j_z]. \tag{6'}$$

Durch Addition bzw. Subtraktion der Gleichungen (5) erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \nabla (H + H') - \bar{\Phi}(H - H')\, j_z &= \alpha i (H - H')^* j_z, \\ \nabla (H - H') - \bar{\Phi}(H + H')\, j_z &= \alpha i (H + H')^* j_z, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und hieraus ergibt sich durch Addition bzw. Subtraktion:

$$\left.\begin{aligned} \nabla H - \bar{\Phi} H j_z &= \alpha i H^* j_z, \\ \nabla H' + \bar{\Phi} H' j_z &= -\alpha i H'^* j_z; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

das sind zwei Diracsche Gleichungen für H bzw. H' allein, die zusammen offenbar dem ursprünglichen System (5) äquivalent sind. Man überzeugt sich leicht, daß die Einführung des Vektorpotentials in der Tat darin besteht, daß die Operation $\dfrac{\partial}{\partial x_i}$ durch $\dfrac{\partial}{\partial x_i} + i \Phi_i$ ersetzt wird. Denn aus der Zuordnung (60) l. c. erkennt man unmittelbar, daß die Multiplikation der ψ mit i äquivalent ist für H mit einer Multiplikation mit $-j_z$. Es ist bemerkenswert, daß in den beiden Gleichungen das Vektorpotential mit entgegengesetztem Vorzeichen auftaucht, so daß in der ersten Gleichung die Operation $\dfrac{\partial}{\partial x_i} + i \Phi_i$, in der zweiten die Operation $\dfrac{\partial}{\partial x_i} - i \Phi_i$ vertreten ist.

Es ist von Interesse, die Transformationseigenschaften der vervollständigten Diracschen Gleichung zu untersuchen. Führen wir wieder eine Lorenztransformation aus [vgl. Gleichung (18) l. c.], indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \nabla' &= p \nabla \bar{p}^*, \\ \Phi' &= p \Phi \bar{p}^*, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und sei die Transformation von H wieder [vgl. Gleichung (85) daselbst]:

$$H' = p H k. \tag{10}$$

[Dieses H' hat mit dem H' der Gleichungen (8) nichts zu tun.]

Wir erhalten jetzt für die Quaternion k zwei Bedingungen, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} k^* j_z &= j_z k, \\ k\ j_z &= j_z k. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die zweite Bedingung kommt durch das Glied mit dem Vektorpotential zustande und bewirkt, daß k reell sein muß:

$$k = k^*. \tag{12}$$

Dann kann aber k nur noch eine j_z- und eine j_t-Komponente haben, es bleiben also nur zwei Freiheiten übrig, die sich nach Normierung der Länge auf eine einzige reduzieren. Das bedeutet aber für die ψ nur noch eine Phasentransformation, die ja quantenmechanisch auch zulässig ist.

Es wird damit also jene Transformationsgruppe hinfällig, auf die wir in der früheren Arbeit hingewiesen haben (s. Abschnitt 9), und die übliche Transformationstheorie der ψ-Größen besteht zu Recht. Auch die Einwände, die gegen den Stromvektor der Diracschen Theorie erhoben wurden, lassen sich dann nicht aufrechterhalten und die Kovarianz des Stromvektors ist in der Tat gesichert.

Um so merkwürdiger erscheint es, daß bei der kovarianten Erweiterung des Systems jene aus F und G aufgebaute Quaternion, die dem Stromvektor korrespondiert und die divergenzfrei ist:

$$F\bar{F}^* + G\bar{G}^*, \tag{13}$$

hier keinen Vektor darstellt und überhaupt keinen vektoranalytischen Sinn besitzt. (Nur bei rein räumlichen Drehungen ist Vektorcharakter vorhanden.)†

Zur Ableitung der Schrödingerschen Wellengleichung wenden wir jetzt auf die erste der Gleichungen (5) die Operation ∇ an:

$$\begin{aligned}\nabla\nabla F + i\nabla(\bar{\Phi}F) &= \alpha\nabla G^* = \alpha(\alpha F - i\Phi G^*)\\ &= \alpha^2 F - i\Phi\overline{\nabla}F + \Phi\bar{\Phi}F.\end{aligned} \tag{14}$$

Es ist aber

$$\nabla(\bar{\Phi}F) = (\nabla\bar{\Phi})F + \overline{\Phi(\nabla F)}, \tag{15}$$

und nehmen wir die Glieder der rechten Seite hinzu, so erkennen wir, daß — mit Ausnahme des charakteristischen Gliedes $(\nabla\bar{\Phi})F$, das bekanntlich den Elektronenspin für die Diracsche Theorie darstellt — alle anderen Operationen einen skalaren Charakter erhalten. Offenbar ist nämlich:

$$\Phi\overline{\nabla} + \overline{\Phi\nabla} = 2\Phi_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu}, \tag{16}$$

und so können wir die Gleichung (14) so schreiben:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_\nu^2} + 2i\Phi_\nu\frac{\partial}{\partial x_\nu} - \alpha^2 - \Phi_\nu^2\right)F = -i(\nabla\bar{\Phi})F. \tag{17}$$

Ganz dieselbe Gleichung gilt auch für G, nur muß das i durch $-i$ (bzw. Φ durch $-\Phi$) ersetzt werden.

---

† Anmerkung bei der Korrektur. Die einfache und fundamentale Bedeutung dieses Gebildes, nämlich, daß es den Energiestrom darstellt, der mit dem Impulsstrom ergänzt zu einem Tensor zweiter Ordnung auszubauen ist, hat Verfasser erst nach Abschluß dieser Untersuchung erkannt. Vgl. die demnächst an dieser Stelle erscheinende Arbeit: „Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie."

Die Gleichung (17) stellt die Schrödingersche Wellengleichung dar, ergänzt durch die Spinwirkung, die als spezifische Leistung der Diracschen Theorie ohne besondere Annahmen herauskommt.

Wir verlassen jetzt den Quaternionenformalismus und wollen unsere Gleichungen in tensoranalytischer Interpretation hinschreiben, wobei F wieder als antisymmetrischer Tensor (in seinem Zeitteil als Invariante), G als komplexer Vektor aufgefaßt werden soll. Wir benutzen dieselben Bezeichnungen wie in unserer ersten Abhandlung [s. die Gleichungen (96)], nur wollen wir jetzt eine Schreibweise bevorzugen, die das Auftreten von imaginären Größen überhaupt vermeidet. Zu diesem Zwecke verlassen wir die Minkowskischen vier Koordinaten und denken uns die reelle Zeit als vierte Koordinate eingeführt. Wir haben dann nur die Unterscheidung zwischen kovariant und kontravariant zu machen, können aber gleichzeitig das System auch in eine Form bringen, daß es nicht nur linearen, sondern beliebigen Punkttransformationen gegenüber invariant bleibt, also in allgemein kovarianter Form erscheint. Unser Gleichungssystem bezieht sich somit auf beliebige krummlinige Koordinaten.

Wir haben einerseits jenes System (A), das zu den Maxwellschen Gleichungen in Analogie steht und nun folgendermaßen modifiziert wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x_\nu} g^{i\nu} + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} F^{i\nu}}{\partial x_\nu} &= \alpha S^i - \Phi_\nu \tilde{F}^{i\nu} - \Phi^i M, \\ \frac{\partial M}{\partial x_\nu} g^{i\nu} + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} \tilde{F}^{i\nu}}{\partial x_\nu} &= \alpha M^i + \Phi_\nu F^{i\nu} + \Phi^i S. \end{aligned}\right\} \text{(A)} \quad (18\,\text{A})$$

Hinzu kommt folgendes „Rückkopplungssystem“:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial S_i}{\partial x_k} - \frac{\partial S_k}{\partial x_i} + \left(\frac{\partial M_i}{\partial x_k} \tilde{-} \frac{\partial M_k}{\partial x_i}\right) &= \alpha F_{ik} + (\Phi_i M_k - \Phi_k M_i) \\ &\quad - (\Phi_i S_k \tilde{-} \Phi_k S_i), \\ \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} S^\nu}{\partial x_\nu} &= \alpha S - \Phi_\nu M^\nu, \\ \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial \sqrt{g} M^\nu}{\partial x_\nu} &= \alpha M + \Phi_\nu S^\nu \end{aligned}\right\} \text{(B)} \quad (18\,\text{B})$$

Es bedeutet dabei g_{ik} den metrischen Tensor, g die Determinante der Maßbestimmung bzw. die mit — 1 multiplizierte Determinante, wegen des negativen Trägheitsindex des raum-zeitlichen Linienelementes.

Die duale Zuordnung ist für einen antisymmetrischen Tensor zweiter Ordnung nach folgendem Schema vorzunehmen:

$$\widetilde{F}^{12} = \frac{1}{\sqrt{g}} F_{34}, \text{ usw.} \tag{19}$$

$$\widetilde{F}_{12} = \sqrt{g}\, F^{34}, \text{ usw.} \tag{19'}$$

Vergleichen wir das gewonnene System mit jenem der vorangegangenen Arbeit, wo das Vektorpotential noch nicht auftrat (Abschnitt 10), so ergeben sich eine Anzahl bemerkenswerter Unterschiede, die einer einfachen Interpretation der Gleichungen in höherem Maße im Wege zu stehen scheinen, als man ursprünglich vermutet hätte. Das frühere Schema konnte man als eine Verallgemeinerung und Ergänzung der Maxwellschen Gleichungen auffassen. Die Verallgemeinerung bestand im Auftreten der beiden Skalaren S und M, die dadurch hereinkamen, daß das System keine inneren Abhängigkeiten enthält, und so die Erhaltungssätze für den elektrischen und magnetischen Strom hier nicht als notwendige Konsequenz gefolgert werden können. Die Ergänzung bestand im Hinzufügen von neuen Gleichungen, die wir als „Rückkopplung" bezeichnet haben, weil wir sie als Rückwirkung des Systems auf sich selbst auffaßten. Es konnte dabei die auftretende Mannigfaltigkeit von Größen eingeschränkt werden, indem wir die beiden Skalaren, ebenso wie auch den magnetischen Strom gleich Null setzen durften, und so einen noch engeren Anschluß an das übliche Maxwellsche Schema erreichten. Obwohl wir dann 16 Gleichungen hatten für 10 Funktionen (die Feldstärke und der elektrische Strom), trat dennoch keine Überbestimmung auf, da die überschüssigen Gleichungen als Konsequenz der übrigen schon von selbst erfüllt waren.

Versuchen wir hier etwas ähnliches zu machen, so sehen wir, daß nichts Null gesetzt werden darf, ohne eine Überbestimmung zur Folge zu haben. Setzen wir etwa S und $M = 0$, so ergeben sich die letzten beiden Gleichungen des Systems (B) als Folge der übrigen nur dann, wenn die Φ_i konstant sind, sonst tritt ein Zusatzterm auf, der von der äußeren Feldstärke abhängt und nicht verschwindet. Ähnlich darf man auch den „magnetischen Strom" nicht Null setzen, wenn eine Überbestimmung vermieden werden soll.

Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß eine solche Mannigfaltigkeit von Größen tatsächlich auftreten sollte. In Anbetracht des Umstandes, daß wir nur ein Vektorpotential haben, ist das Auftreten von zwei Vektoren: S_i und M_i nicht zu verstehen. Man könnte vermuten, daß

man den einen Vektor Null setzen soll und die dann resultierende Überbestimmung als Feldgleichungen für das Vektorpotential ausnützen könnte. Es scheint aber nicht möglich zu sein, die Δ-Gleichungen des Vektorpotentials in eine solche Beziehung zu bringen. Man hätte also das vollständige System in Kauf zu nehmen, ergänzt durch die vier Gleichungen für das Vektorpotential, ohne daß die drei Vektoren S_i, M_i, Φ_i in einer wesentlichen inneren Beziehung zueinander stünden. Das erscheint natürlich als gänzlich unglaubwürdig.

Wir haben weiterhin auch gar keine Anhaltspunkte, die eigentümlichen Korrektionsglieder, die infolge des Vektorpotentials in die Gleichungen hereinkommen, irgendwie zu verstehen.

Schließlich wollen wir noch auf eine eigentümliche Schwierigkeit anderer Art hinweisen, die ihren Grund darin hat, daß in den Gleichungen die dualen Bildungen gemischt mit den nichtdualen auftreten.

Die dualen Bildungen haben tensoranalytisch folgende Bedeutung. Außer dem fundamentalen metrischen Tensor g_{ik}, der ein symmetrischer Tensor zweiter Ordnung ist, gibt es noch in jeder Mannigfaltigkeit einen zweiten fundamentalen Tensor n-ter Ordnung (also im Vierdimensionalen vierter Ordnung), der folgenden merkwürdigen Bau hat. Er ist antisymmetrisch in sämtlichen Indizes. Es verschwinden also alle Komponenten, bei denen irgend zwei Indizes gleich sind. Die nicht verschwindenden Komponenten werden folgendermaßen definiert. Die kovarianten sind gleich

$$\sqrt{g}\,\eta_{iklm}, \tag{20}$$

die kontravarianten sind gleich

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\,\eta^{iklm}, \tag{20'}$$

wobei η folgende Bedeutung hat: $\eta = +1$, wenn die Permutation $iklm$ der vier Zahlen 1 bis 4 eine gerade ist; $\eta = -1$, wenn diese Permutation eine ungerade ist. Bildet man mit Hilfe dieses Tensors aus vier Vektoren die Invariante:

$$\frac{1}{\sqrt{g}}\,u_\mu v_\nu w_\varrho r_\sigma \eta^{\mu\nu\varrho\sigma}, \tag{21}$$

so erhält man im Zähler die Determinante der vier Vektoren, und darum wollen wir diesen Tensor als „Determinantentensor“ bezeichnen.

Die dualen Bildungen der Tensoranalysis sind nun gerade mit Hilfe dieses eigentümlichen Tensors durch normale Multiplikation hergestellt.

Man kann z. B. zu einem antisymmetrischen Tensor zweiter Ordnung: F_{ik} folgenden neuen Tensor konstruieren:

$$\mathfrak{F}^{ik} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{g}} F_{\mu\nu}\eta^{\mu\nu ik}. \tag{22}$$

Das ist gerade der „duale" Tensor. Auf diese Weise kann man offenbar jedem antisymmetrischen Gebilde m-ter Ordnung ein ebenfalls antisymmetrisches duales Gebilde $n - m$-ter Ordnung korrespondieren lassen.

Der Determinantentensor ist genau so ein Tensor, wie jeder andere auch, nur hat er die Merkwürdigkeit, daß bei seiner Definition eine Quadratwurzel verwendet wird, wodurch eine Unbestimmtheit des Vorzeichens auftaucht. Man kann sich leicht überzeugen, daß der Determinantentensor bei einer Spiegelung nur dann die Transformation eines gewöhnlichen Tensors befolgt, wenn dabei das Vorzeichen der Quadratwurzel geändert wird. Man müßte also zur Festlegung des Vorzeichens von $\sqrt{g}$ so vorgehen, daß man etwa in allen „rechtshändigen" Systemen $+1$, in allen „linkshändigen" -1 vorschreibt. Es besteht jedoch keine Möglichkeit, ein „rechtshändiges Koordinatensystem" nach invarianten Prinzipien zu charakterisieren.

So bleibt also nur die Möglichkeit, durchgehend das Vorzeichen von $\sqrt{g}$ etwa auf $+1$ zu normieren. Dann haben aber alle Gebilde, die mit dem Determinantentensor aufgebaut werden, die Merkwürdigkeit, daß bei ihrer Transformation die normalen Transformationsformeln mit dem Faktor -1 zu versehen sind, wenn man eine Transformation mit negativer Determinante (Spiegelung) vornimmt. (Sogenannte „axiale" Bildungen, im Gegensatz zu den „polaren".)

Es sei gestattet, diese im vorliegenden Zusammenhang vielleicht nicht allgemein bekannten Verhältnisse an einem Beispiel der dreidimensionalen Tensoranalysis zu erläutern. Das erste System der Maxwellschen Vakuumgleichungen kann man (die Zeit jetzt als gewöhnliche skalare Größe betrachtet) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial E^i}{\partial t} = \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial H_\nu}{\partial x_\mu}\eta^{\mu\nu i} \tag{23}$$

(g ist jetzt die Determinante des räumlichen Linienelements). Wir können nun entweder so vorgehen, daß wir das Vorzeichen von $\sqrt{g}$ als positiv oder negativ festlegen, je nachdem, ob wir es mit einem rechts- oder linkshändigen System zu tun haben (was aber, wie bemerkt, eine nichtinvariante Auszeichnung nötig macht und somit nicht dem Geist der allgemeinen Kovarianz entspricht). Dann sind E_i und H_i beide gewöhn-

liche Vektoren und der Vorzeichenwechsel bei einer Spiegelung vollzieht sich innerhalb der Gleichung. Oder wir normieren das Vorzeichen von $\sqrt{g}$ auf $+1$, dann muß entweder H_i oder E_i ein „axialer" Vektor sein. In der vierdimensionalen Auffassung verschwindet diese Schwierigkeit bekanntlich. Man kann da, wenn man will, die duale Bildung überhaupt vermeiden*. Aber auch wenn man sie beibehält, treten keine dualen Bildungen mit nichtdualen gemischt auf, so daß die Unbestimmtheit von $\sqrt{g}$ nichts ausmacht.

In unserem Gleichungssystem (18) ist dies aber tatsächlich der Fall. Wollen wir am invarianten Standpunkt festhalten, so sind wir gezwungen M_i als einen „axialen Vektor" aufzufassen, ebenso M als einen „axialen Skalar". Merkwürdigerweise müssen wir aber weitergehend auch Φ_i als axialen Vektor betrachten. Das ist jedoch ausgeschlossen. Denn selbst angenommen den wenig wahrscheinlichen Fall, daß das Vektorpotential ein axialer Vektor wäre, so müßte es auch der elektrische Strom sein. Da aber die Geschwindigkeit sicher polar ist, müßte die Ladung zu einem axialen Skalar werden. In Φ_i ist nun die Ladung mit dem Vektorpotential multipliziert. Die beiden Vorzeichenwechsel heben sich also auch in diesem Falle auf, und es resultiert auf alle Fälle ein polarer Vektor.

So bleibt nichts anderes übrig, als die Zweideutigkeit von $\sqrt{g}$ beizubehalten und die „rechtshändigen" Koordinatensysteme gegen die „linkshändigen" abzugrenzen, was eine gewisse Konzession gegen die allgemeine Kovarianz bedeutet.

Es ist von Interesse zu bemerken, daß in der neuen Einsteinschen Geometrie des „Fernparallelismus" diese Schwierigkeit nicht auftaucht. Da dort die Maßbestimmung schon quadratisch aus den Fundamentalgrößen aufgebaut wird, tritt an Stelle der Wurzel aus der Determinante die Determinante der Fundamentalgrößen selbst. Der Determinantentensor verhält sich dort auch gegenüber Spiegelungen genau so wie ein gewöhnlicher Tensor, und die Unterscheidung zwischen polaren und axialen Größen wird belanglos. Es haben darum die dualen Bildungen in dieser Theorie einen viel natürlicheren Charakter als in der Riemannschen Geometrie, in der das antisymmetrische Element überhaupt von Haus aus etwas Fremdes darstellt.

Es ist uns formal gelungen, die Diracsche Gleichung in eine Form zu bringen, die den Anforderungen der gewöhnlichen Tensorenrechnung

* A. Einstein 1916, siehe W. Pauli, Relativitätstheorie (Teubner 1921), S. 631.

vollständig gerecht wird und Andeutungen zu einer rein feldtheoretischen Beschreibung in sich birgt. Wenn das erhaltene Gleichungssystem in verschiedenen Punkten unbefriedigend ist und unbegreifliche Elemente aufzeigt, so muß das vielleicht doch nicht so verstanden werden, als ob der hier eingeschlagene Weg überhaupt irreführend wäre. Denn die nahen Beziehungen des Diracschen Operators zu dem Quaternionenoperator Hamiltons einerseits, die nahen Beziehungen dieses Operators zur vierdimensionalen Tensoranalysis andererseits lassen vermuten, daß der hier aufgefundene Zusammenhang mehr als äußerlicher Zufall sein muß. Vielleicht liefert der hier vertretene feldtheoretische Gesichtspunkt, der nur solche Operationen zulassen will, die einen tensoranalytischen Sinn haben, und auch für die imaginären Größen eine reelle Deutung verlangt*, heuristische Ansätze zu einer naturgemäßen Weitergestaltung der Diracschen Theorie, bei welcher in der Umschreibung ins Tensoranalytische ein Gleichungssystem zustande kommt, das mehr innere Wahrscheinlichkeit aufweist als das hier erhaltene.

Berlin-Nikolassee, Ende Juli 1929.

---

* In der hier vorliegenden Darstellung korrespondiert dem i letzten Endes die tensoranalytische Operation der dualen Bildung.

Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie.

Von **Cornel Lanczos** in Berlin.

(Eingegangen am 13. August 1929.)

Es wird gezeigt, daß dem Diracschen „Stromvektor" in der neuen Darstellung kein Vektor entspricht, sondern ein Tensor: der „Spannungsenergietensor". Dem Diracschen Erhaltungssatz korrespondiert der Erhaltungssatz für Impuls und Energie. Der Spannungsenergietensor setzt sich aus zwei Teilen zusammen: aus einem „elektromagnetischen", der dieselbe Struktur hat, wie der Spannungsenergietensor der Maxwellschen Theorie, und aus einem „mechanischen", der dem Ansatz der Hydrodynamik entspricht. Die hier organisch auftretende Verknüpfung dieser beiden Tensoren behebt die bekannten Widersprüche, die der Dynamik der Elektronentheorie angehaftet haben.

In zwei vorangehenden Arbeiten* hat Verfasser auf eine neue Darstellungsmöglichkeit der Diracschen Theorie hingewiesen, die ausschließlich auf die normale relativistische Raum-Zeit-Struktur aufgebaut ist und nur mit gewohnten feldtheoretischen Begriffen arbeitet. In einer Beziehung haftete der neuen Darstellung ein eigentümlicher Mangel an: es gelang nicht, einen Vektor ausfindig zu machen, der dem fundamentalen divergenzfreien „Stromvektor" der Diracschen Theorie entsprochen hätte. Denn derjenige Vektor, den man als analoge Bildung für den Diracschen Stromvektor betrachten könnte [vgl. den Ausdruck (90) der ersten Arbeit], ist nicht divergenzfrei, während diejenige Bildung, die wirklich divergenzfrei ist [vgl. den Ausdruck (13) der zweiten Arbeit], keinen Vektor darstellt. Diese Schwierigkeit löst sich nun — wie Verfasser inzwischen erkannte — in einen Tatbestand auf, der für die feldtheoretische Darstellung eine viel größere Perspektive zuläßt und den inneren Wahrheitswert der ganzen Entwicklung sehr zu verstärken scheint.

Wir erwähnten, daß die beiden Diracschen Gleichungen für H und H' [siehe Gleichung (8) der zweiten Arbeit] unserem gesamten System von Feldgleichungen vollständig äquivalent sind. Man kann also für diese beiden Diracschen Gleichungen den „Stromvektor" bilden (der nicht komplex ist und darum wirklich nur einen Vektor darstellt) und erhält auf diese Weise zwei divergenzfreie Bildungen. Wir dürfen nicht sagen: „Vektoren", denn bei den von uns angenommenen Transformationseigenschaften von F und G besteht ja die Vektoreigenschaft nicht mehr.

* ZS. f. Phys. **57**, 447 und 474 1929.

Die Divergenzfreiheit ist aber eine bloße Folge der Feldgleichungen und von den Transformationseigenschaften unabhängig.

So haben wir also zwei divergenzfreie Quaternionen:

$$H\overline{H}^*, \quad H'\overline{H}'^* \tag{1}$$

und offenbar ist auch irgend eine lineare Kombination von ihnen divergenzfrei.

Setzen wir auf einen Augenblick:

$$A = \tfrac{1}{2}(F+G), \quad B = \tfrac{1}{2}(F-G), \tag{2}$$

dann ist:

$$\left.\begin{aligned} H &= A + iBj_z, \\ H' &= A - iBj_z. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Es gilt mithin die Divergenzfreiheit auch für folgende zwei Quaternionen:

$$\left.\begin{aligned} A\overline{A}^* + B\overline{B}^* &= \tfrac{1}{2}(F\overline{F}^* + G\overline{G}^*) \\ Bj_z\overline{A}^* + Aj_z\overline{B}^* &= \tfrac{1}{2}(Fj_z\overline{F}^* - Gj_z\overline{G}^*) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Nun ist aber offenbar die Quaternioneneinheit j_z in keiner Beziehung gegenüber den anderen räumlichen Einheiten ausgezeichnet. Die Bevorzugung von j_z kam nur durch eine spezielle Schreibweise der Diracschen Gleichung und der dadurch bedingten Zuordnung zu den ψ-Größen zustande. Wir dürfen also an Stelle von j_z ebensogut auch j_x oder j_y setzen.

Auf diese Weise erhalten wir somit vier divergenzfreie Quaternionen, die wir zusammenfassend auch noch folgendermaßen schreiben können:

$$Fj_a\overline{F}^* + G\overline{j}_a\overline{G}^*, \tag{5}$$

wo j_a irgend eine der vier Quaternioneneinheiten bedeutet.

Die Tatsache, daß sich hier die Diracsche Divergenzgleichung vervierfacht, läßt vermuten, daß es sich nicht um eine skalare, sondern um eine vektorielle Divergenz handelt. Wenn das wahr ist, dann müßten die vier Quaternionen (5) in ihrer Gesamtheit einem Tensor äquivalent sein. Dies ist nun tatsächlich der Fall.

Man kann nämlich mit Hilfe eines Vektors V aus einem antisymmetrischen Tensor F wieder einen Vektor bilden durch folgendes Quaternionenprodukt:

$$FV\overline{F}^*. \tag{6}$$

Tatsächlich ist:

$$F'V'\overline{F}'^* = pF\bar{p}\,pV\bar{p}^*p^*\overline{F}^*\bar{p}^* = p(FV\overline{F}^*)\bar{p}^*. \tag{7}$$

Für (6) kann man aber schreiben:

$$FV\overline{F}^* = (Fj_\nu\overline{F}^*)V_\nu \tag{8}$$

und die Tatsache der Vektoreigenschaft einer Quaternion Q kann man auch so ausdrücken, daß man sagt: es ist

$$Q_\mu U_\mu = \text{invariant}, \tag{9}$$

wobei die Komponenten der Quaternionen Q mit Q_μ bezeichnet werden und auch U ein Vektor ist. Also haben wir:

$$(F j_\nu \bar{F}^*)_\mu U_\mu V_\nu = \text{invariant} \tag{10}$$

und nach der Definition eines Tensors bedeutet das, daß die Größen

$$(F j_i \bar{F}^*)_k \tag{11}$$

Tensorkomponenten sind. Mit anderen Worten: Schreibt man nacheinander die Komponenten je einer Quaternion $F j_\alpha \bar{F}^*$ in je eine Zeile nebeneinander, so ergeben die vier Zeilen in ihrer Gesamtheit ein Schema von 16 Größen, die Tensorkomponenten sind.

Etwas ganz Analoges läßt sich mit dem Vektor G bewerkstelligen. Dort kann man ebenfalls einen Vektor bilden durch das Produkt $G\bar{V}G$ oder ebenso auch durch:

$$G\bar{V}\bar{G}^* = (G\bar{j}_\nu \bar{G}^*) V_\nu. \tag{12}$$

Denn es gilt:

$$G'\bar{V}'\bar{G}'^* = p\,G\,\bar{p}^* p^*\,\bar{V}\,\bar{p}\,p\,\bar{G}^*\,\bar{p}^* = p\,(G\bar{V}\bar{G}^*)\,\bar{p}^*. \tag{13}$$

Also bilden auch die Größen

$$(G\bar{j}_i\,\bar{G}^*)_k \tag{14}$$

Komponenten eines Tensors. Es erweist sich als zweckmäßig, noch den Faktor $-\frac{1}{2}$ anzubringen und darum setzen wir:

$$T_{ik} = -\tfrac{1}{2}(F j_i \bar{F}^*)_k, \tag{15}$$

$$U_{ik} = -\tfrac{1}{2}(G\bar{j}_i\,\bar{G}^*)_k. \tag{16}$$

Der divergenzfreie Tensor, den wir mit W_{ik} bezeichnen wollen †, setzt sich aus diesen beiden Tensoren additiv zusammen, so daß wir haben:

$$W_{ik} = T_{ik} + U_{ik}. \tag{17}$$

Der Diracsche Erhaltungssatz für die vier Quaternionen (5) erscheint somit in Form einer Divergenzgleichung für diesen Tensor:

$$\operatorname{div}(W_{ik}) = \frac{\partial W_{i\nu}}{\partial x_\nu} = 0, \tag{18}$$

† Der Buchstabe W soll nicht an „Wahrscheinlichkeit" erinnern. Denn wenn man den Diracschen Vektor noch als „Wahrscheinlichkeitsfluß" interpretieren konnte, so dürfte eine analoge Deutung für einen Tensor zweiter Ordnung, der hier an Stelle des Diracschen Vektors tritt, kaum noch sinnvoll sein. Ich glaube darum, daß zwischen dem hier vertretenen „reaktionären" Standpunkt, der eine vollständige feldtheoretische Beschreibung auf Grund der normalen Raum-Zeit-Struktur erstrebt, und dem wahrscheinlichkeitstheoretischen (statistischen) Standpunkt ein Kompromiß auf dieser Stufe nicht mehr möglich ist.

was nichts anderes darstellt, als die Erhaltungssätze für Impuls und Energie.

Den hier auftauchenden Tensor W_{ik}, dessen Divergenz verschwindet, kann man in der Tat mit Recht als „Spannungsenergietensor" ansprechen und so gelangen wir zu folgendem bemerkenswerten Resultat:

An Stelle des Diracschen Stromvektors tritt der Spannungsenergietensor, an Stelle des Diracschen Erhaltungssatzes der Impulsenergiesatz.

Der Diracsche Stromvektor war eine Erweiterung für diejenige Skalare $\psi\psi^*$, die Schrödinger als „Dichte der Elektrizität" interpretiert hat. Hier wird nun der Vektor um noch eine Stufe erweitert: zu einem Tensor zweiter Ordnung †. Die größere Mannigfaltigkeit von Größen kann aber gern in Kauf genommen werden, wenn man an die fundamentale Bedeutung des Spannungsenergietensors für die Dynamik denkt, und an die fundamentale Bedeutung des Riemannschen Krümmungstensors, wodurch ein metrischer Hintergrund der ganzen hier gegebenen Theorie zu vermuten ist, und eine versteckte Beziehung zur wichtigsten und weitgreifendsten aller uns gegebenen Disziplinen: zur allgemeinen Relativitätstheorie.

Merkwürdigerweise ist der in (17) eingeführte Spannungsenergietensor nicht symmetrisch.

Betrachten wir vorerst den Tensor (15). Dieser schreibt sich vektoranalytisch in folgender Form:

$$T_{ik} = S F_{ik} - M \widetilde{F}_{ik} - \tfrac{1}{2}(S^2 + M^2) g_{ik} + (F_i^\nu F_{k\nu} - \tfrac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} g_{ik}). \quad (15')$$

Die ersten zwei Glieder sind antisymmetrisch, die anderen symmetrisch.

Der andere Tensor (16) erscheint in folgender Form:

$$U_{ik} = (M_i S_k \overset{\sim}{-} M_k S_i) + M_i M_k + S_i S_k - \tfrac{1}{2}(M_\nu M^\nu + S_\nu S^\nu) g_{ik}. \quad (16')$$

Auch hier ist ein antisymmetrischer Term vorhanden, hervorgerufen durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Vektoren S_i und M_i.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß der Spannungsenergietensor sofort symmetrisch wird, wenn alle die Größen in Wegfall kommen, die der Maxwellschen Theorie fremd sind, wenn also die Skalaren S und M, ebenso wie der magnetische Vektor M_i gleich Null gesetzt werden. Wir haben in der ersten Arbeit — bei fehlendem Außenfeld — darauf hingewiesen, daß diese Einschränkung in der Tat möglich ist,

† Der Prozeß erinnert an die Entwicklung in der Gravitationstheorie, wo das skalare Potential Newtons durch Einstein zu einem Tensor zweiter Ordnung ausgebaut wird.

während sich in der zweiten Arbeit zeigte, daß dasselbe bei Einführung des Vektorpotentials undurchführbar wird. Auch von dieser Seite her werden wir also wieder darauf hingewiesen, daß die Einführung des Vektorpotentials in die Gleichungen nicht in richtiger Weise geschehen ist. Denn die fundamentale Bedeutung des Spannungsenergietensors würde verloren gehen, wenn man seine Symmetrie opfern würde — diesbezüglich ist kaum ein Zweifel möglich.

Behalten wir nur die elektromagnetische Feldstärke F_{ik} und den elektrischen Stromvektor S_i als Fundamentalgrößen übrig, so erscheint der nunmehr symmetrische Spannungsenergietensor zusammengebaut aus zwei Teilen.

Der erste „elektromagnetische" Teil T_{ik} ist vollständig identisch mit dem Maxwellschen Spannungsenergietensor des elektromagnetischen Feldes:

$$T_{ik} = F_i^{\nu} F_{k\nu} - \tfrac{1}{4} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu} g_{ik}. \tag{19}$$

Auch dem zweiten Teile U_{ik} kann man eine gewisse Deutung geben, in Anbetracht einer ähnlichen Bildung in der Mechanik. Es ist:

$$U_{ik} = S_i S_k - \tfrac{1}{2} S_\nu S^\nu g_{ik}. \tag{20}$$

Wir dürfen diesen Tensor als „mechanischen" Spannungsenergietensor ansprechen. Denn in der Tat wird in der feldtheoretischen Darstellung des mechanischen Impulsenergiestromes der symmetrische Tensor

$$\mu_0 u_i u_k \tag{21}$$

als „kinetischer Impulsenergietensor" eingeführt (Minkowski)*; μ_0 ist dabei die skalare Massendichte, u_i der Geschwindigkeitsvektor. Offenbar ist die Bildung $S_i S_k$ ganz analog, nur daß der Stromvektor an Stelle der Geschwindigkeit tritt. Und diese Analogie ist noch weitergehend, wenn wir beachten, daß bei einer statischen kugelsymmetrischen Lösung der Mittelwert der räumlichen Komponenten von S_i notwendigerweise verschwinden muß und nur ein Zeitteil übrigbleiben kann — also der Mittelwert des Vektors S_i tatsächlich in die Richtung der Geschwindigkeit weist (die ja im Ruhsystem ebenfalls nur eine zeitliche Komponente hat).

Auch der zweite Term von (20) ist wohlbekannt, nämlich aus der Hydrodynamik. Dort tritt für den Materietensor der zusätzliche Ansatz $p g_{ik}$ auf, wenn p den hydrostatischen Druck (der ein Skalar ist)

---

* Vgl. z. B. W. Pauli, Relativitätstheorie, Leipzig und Berlin, Teubner 1921, S. 675; M. v. Laue, Die Relativitätstheorie I, 4. Aufl., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1921, S. 207.

bedeutet. Die Verbindung (20) sagt nun aus, daß mit der mechanischen Massendichte μ_0 gleichzeitig ein hydrostatischer Druck von der Größe $\mu_0/2$ verbunden ist. Dieser Druck ist enorm groß, wenn man bedenkt, daß im [CGS]-System noch mit c^2 zu multiplizieren ist. Für Wasser bekäme man den ungeheuren Betrag von $4{,}5 \cdot 10^{14}$ Atmosphären!* Doch ist dieser Druck nicht makroskopisch für die neutrale Materie zu verstehen. Vielmehr haben wir darin jenen „Kohäsionsdruck" zu erblicken, der zum Aufbau der Elektronen erforderlich ist, um den großen elektrischen Repulsionskräften das Gleichgewicht zu halten**.

Wenn wir bedenken, daß die Divergenz des Maxwellschen Tensors die Lorentzsche Kraft liefert, die Divergenz des mechanischen Tensors die Trägheitskraft, so sehen wir, wie auf dieser Grundlage die Dynamik des Elektrons als ein harmonisch geschlossenes Ganzes herauskommt, was der klassischen Feldtheorie nie geglückt ist. Wohl hatte man die Vermutung, daß man die elektromagnetischen Größen noch durch mecha-

---

* Dieses merkwürdige Ergebnis erinnert an die bekannte Folgerung der Relativitätstheorie, wonach mit jeder Masse m die ungeheure Energie mc^2 verbunden ist. Ebenso, wie die kinetische Energie der Mechanik nur einen kleinen Differenzbetrag gegenüber der Ruhenergie darstellt, so erscheint hier der gewöhnliche hydrostatische Druck gravitationellen Ursprungs als eine Größe zweiter Ordnung gegenüber dem enormen „Eigendruck" der Materie. Dieser Druck erweist sich wirklich als positiv, also nach innen gerichtet, trotz des scheinbar verkehrten Vorzeichens des letzten Terms der Gleichung (20). Denn das Längenquadrat des Geschwindigkeitsvektors $u^k = i\frac{dx^k}{ds}$ ist nicht $+1$, sondern -1.

** Obwohl das Elektron selbstverständlich „verschmiert" ist, dürfte doch ein Überschlag der Größenverhältnisse von Interesse sein, um einen Vergleich mit der Elektronentheorie zu ermöglichen. Denken wir uns eine Kugelschale vom Radius a mit Ladung und Masse gleichmäßig belegt. Der mit der Massendichte $\frac{M}{4\pi a^2}$ verbundene hydrostatische Druck gibt dann Veranlassung zu einer nach innen gerichteten Kraft von der Größe $\frac{Mc^2}{4\pi a^3}$ pro Flächeneinheit. Der elektrische Zug nach außen hat den Betrag $\frac{1}{2}\left(\frac{e}{4\pi a^2}\right)^2$. Das Gleichgewicht der beiden Kräfte fordert:

$$\frac{Mc^2}{4\pi a^3} = \frac{1}{2}\left(\frac{e}{4\pi a^2}\right)^2,$$

woraus sich für die mechanische Masse ergibt:

$$M = \frac{e^2}{8\pi c^2 a}.$$

Ebenso groß ist die durch c^2 dividierte elektrostatische Energie des Feldes — also die nach der Elektronentheorie berechnete „elektromagnetische Masse".

nische Größen zu ergänzen hat, um die „Kohäsionskräfte“ zu erhalten d. h. um das bekannte „Auseinanderfliegen“ des Elektrons zu vermeiden und eine differentielle Formulierung der Dynamik zu ermöglichen. Aber für eine organische Verschmelzung von Mechanik und Elektrodynamik hatte man keine Anhaltspunkte.

Bei den hier auftauchenden Feldgleichungen ist eine solche innere Verbindung da, infolge der doppelten Kopplung zwischen Feldstärke und Stromvektor. Der Stromvektor hört dadurch auf, eine von außen aufoktroyierte „materielle“ Größe zu sein, die nicht eigentlich zum Felde gehört und nur dazu dient, um einer Singularität zu entgehen. Er bildet hier vielmehr eine wirkliche Feldgröße, die durch die Feldgleichungen mit bestimmt wird. Und ebenso ist die Divergenzfreiheit des Materietensors kein heuristisches Prinzip, um neben den Feldgleichungen noch eine Dynamik zu erhalten, sondern diese dynamischen Grundgleichungen erscheinen als notwendige Folge der Feldgleichungen. Die innere Geschlossenheit ist also von solcher Struktur, wie in der allgemeinen Relativitätstheorie, wo die Divergenzgleichung eine mathematische Identität des Krümmungstensors darstellt und das Prinzip der geodätischen Linie bereits durch die Feldgleichungen statuiert wird *.

Darum ist die Verknüpfung (17) der beiden wesensverschiedenen Tensoren (15) und (16) keine äußerliche, sondern eine durch den Aufbau der Theorie eindeutig bestimmte. Denn weder der eine („elektromagnetische“) noch der andere („mechanische“) Anteil hat eine verschwindende Divergenz, sondern gerade nur die angegebene Summe, wobei kein Faktor und kein Vorzeichen freibleibt.

---

* Obwohl es sehr plausibel erscheint, die Dynamik des Elektrons auf diese Grundlage zu stellen, reichen doch unsere Ansätze dafür vorerst nicht aus. Denn die Divergenzgleichung als mathematische Folge der Feldgleichungen enthält nichts, was über diese hinausgehen würde. Die Feldgleichungen sind aber linear und lassen somit das Superpositionsprinzip zu, was eine dynamische Beeinflussung a priori ausschließt. Dieser Zwiespalt hängt sehr wahrscheinlich mit der schon öfters erwähnten Schwierigkeit zusammen: mit dem Einbauen des Vektorpotentials in die Gleichungen, was vorerst auf Grund der quantenmechanischen Vorschrift geschehen ist, aber zu offensichtlich unbefriedigenden Ergebnissen geführt hat. Ein solcher Einbau wäre gar nicht erforderlich, da die Feldgrößen offenbar schon in genügender Auswahl vorliegen und insbesondere der Stromvektor in der „Rückkopplung“ bereits die Rolle des Vektorpotentials spielt, so daß dieses nicht als fremdes Element besonders eingeführt werden sollte. Die Erweiterung der Gleichungen durch das Vektorpotential erscheint in dieser Auffassung nur als ein Notbehelf für eine vorerst noch unbekannte Nichtlinearität des Systems. Dann könnte auch in der Tat das Bewegungsprinzip in der Divergenzgleichung liegen, ohne mit dem Superpositionsprinzip (das dann nicht mehr gilt) in Widerspruch zu geraten.

So werden also wesentliche Schwierigkeiten und innere Widersprüche der Elektronentheorie eliminiert und der hier unvermutet zutage tretende Zusammenhang ist von solcher Eindringlichkeit, daß man kaum daran zweifeln kann, auf diesem Wege zu tieferen Erkenntnissen zu gelangen. Daß das Problem des Elektrons dadurch schon lösbar wäre, ist ausgeschlossen, da offensichtlich noch wesentliche Züge fehlen. Denn einerseits ist dies auf Grund eines linearen Gleichungssystems überhaupt nicht denkbar, andererseits besitzen auch diese Gleichungen (ebenso wie die klassischen Feldgleichungen) keine regulären „Eigenlösungen" solcher Art, daß sie zu stationären Energieknoten Veranlassung geben würden, wie man das im Sinne einer wirklich befriedigenden „Theorie der Materie" erwarten sollte.

Der schwerste Einwand aber, den man gegen die naheliegende Vermutung erheben kann, als würde durch den hier gefundenen Zusammenhang der Diracschen Theorie mit den Maxwellschen Gleichungen die Quantentheorie letzten Endes auf eine Korrektion der klassischen Feldtheorie hinauslaufen, besteht darin, daß die klassische Elektronentheorie selbst als „erste Näherung" nicht herauskommt. Zum Vergleich mit der Elektronentheorie wollen wir noch einmal jenes reduzierte Gleichungssystem (98) der ersten Arbeit hinschreiben, das wir als Endresultat für das freie Elektron gefunden haben, wenn wir alle die Größen weglassen, die der Elektronentheorie fremd sind. · Als einzigen Unterschied wollen wir nur statt des Stromvektors S_i eine andere Feldgröße

$$\varphi_i = \frac{S_i}{\alpha} \tag{22}$$

einführen — das „Vektorpotential", wie wir infolge der Rückkopplungsgleichung sagen dürfen.

Dann haben wir die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial F_{i\nu}}{\partial x_\nu} &= \alpha^2 \varphi_i, \\ \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} &= F_{ik}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In den Vakuumgleichungen der Elektronentheorie fehlt das Glied auf der rechten Seite der ersten Gleichung. Wir erhalten also die klassischen Feldgleichungen, wenn wir mit der Konstante α gegen 0 gehen. Da aber die Konstante $\alpha = \frac{2\pi mc}{h}$ die Plancksche Konstante h im Nenner enthält, bedeutet dieser Grenzübergang nicht $h \to 0$, sondern $h \to \infty$.

Das makroskopische Verhalten des Elektrons wird also nicht durch den zu erwartenden Übergang $h \to 0$, sondern durch den unnatürlichen Übergang $h \to \infty$ charakterisiert. In der Tat würde man die Elektronentheorie nur dann als erste Approximation betrachten können, wenn die Konstante α der Theorie sehr klein wäre. In Wirklichkeit ist aber diese Konstante sehr groß: $\alpha = 2{,}59 \cdot 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Also selbst wenn die Gleichung — was ja auf alle Fälle notwendig ist — durch vorerst noch unbekannte quadratische Glieder schon vervollständigt wäre (vgl. die Anmerkung * auf S. 490), so würde das doch nichts nützen gegenüberdem Umstand, daß das makrokosmische Verhalten des Elektrons sicher nicht richtig wiedergegeben wird. Denn in größeren Entfernungen, wo die quadratischen Glieder sicher schon abgeklungen sind und die lineare Approximation zu Recht besteht, würde man keine wie $1/r$ abfallende Potentiale erhalten, vielmehr würde der Potentialverlauf durch $\frac{e^{-\alpha r}}{r}$ charakterisiert sein, mit der starken Dämpfungskonstante α, was mit der Erfahrung in sicherem Widerspruch steht, weil es eine Wirkung des Elektrons in große Entfernung überhaupt ausschließt.

Wenn wir plausiblerweise die quantenmechanischen Reaktionen des einzelnen Elektrons (Spinwirkung usw.) als eine Wirkung auf sehr kleine Distanzen auffassen, so können wir auch so sagen: Das freie Elektron verhält sich auf kleine Entfernungen so, als wenn die Konstante α sehr groß wäre, auf große Entfernungen so, als wenn dieselbe Konstante sehr klein wäre. Wollen wir an dem sehr unwahrscheinlichen Dualismus, daß es außer den gewöhnlichen feldtheoretischen Vorgängen noch besondere „quantenmechanische" Vorgänge gibt, nicht glauben, so kommen wir hier zwangsläufig zur Forderung, die Konstante α^2 unserer Theorie nicht als wirkliche Konstante zu betrachten, sondern als eine Feldfunktion, die in irgend einer vorerst noch unbekannten Weise von den fundamentalen Feldgrößen selbst abhängt *.

Dann käme in der Tat alles in Ordnung. Das Glied mit α^2 ist dann kein lineares Glied mehr, sondern eins höherer Ordnung. Für die lineare Approximation bekäme man also die Vakuumgleichungen der klassischen Elektronentheorie. Die Funktion α^2 würde im peripheren Gebiet praktisch auf Null sinken, während im zentralen Gebiet, in der unmittelbaren Nachbarschaft des Elektronenzentrums ein praktisch glatter Funktionen-

* Die Vermutung eines Zusammenhangs mit der skalaren Riemannschen Krümmung (die ja ebenfalls die Dimension cm^{-2} hat), ist im Hinblick auf die Einsteinsche Gravitationstheorie kaum von der Hand zu weisen.

verlauf von der angegebenen Größenordnung zu erwarten wäre. Man könnte dann verstehen, weshalb die de Broglie-Schrödingersche Wellengleichung mit konstantem α nicht für ein einzelnes Elektron, sondern nur für einen großen „Schwarm" von Elektronen charakteristisch sein kann. Denn infolge des vielfachen räumlichen Nebeneinanders der verschiedenen Elektronen könnte dann für die statistischen Mittelwerte ein auf größeres Gebiet hinreichend konstanter Funktionenverlauf für α bedingt sein, während beim einzelnen Elektron α sehr rasch gegen Null fällt.

In einer umfassenden Feldtheorie wäre es auch kaum denkbar, eine Größe als „universelle Konstante" einzuführen, die die Masse des Elektrons enthält. Es wäre dann wohl aussichtslos, die Massenverschiedenheit von Elektron und Proton zu verstehen.

Natürlich würde auch der Materietensor durch diese neue Annahme berührt werden. In der Tat kommt die Konstante α in den mechanischen Teil des Materietensors herein, sowie an Stelle des Stromvektors das Vektorpotential nach (22) eingeführt wird. Dann haben wir

$$U_{ik} = \alpha^2 (\varphi_i \varphi_k - \tfrac{1}{2} \varphi_\nu \varphi^\nu g_{ik}). \tag{24}$$

Im peripheren Gebiet, wo α praktisch auf Null abgeklungen ist, fällt der mechanische Anteil weg und es bleibt nur der gewöhnliche elektromagnetische Spannungsenergietensor übrig. Im zentralen Gebiet aber (gerade dort, wo es für die Konstitution des Elektrons erforderlich ist!) tritt der starke mechanische Anteil, insbesondere auch der große Kohäsionsdruck in Aktion. Natürlich kommt jetzt der Ansatz (24) bzw. die daraus nach (17) zu bildende Summe für den Materietensor auch nur in erster Näherung, bei langsam veränderlichen α in Frage. Denn die Divergenzfreiheit dieses Tensors wurde ja unter Voraussetzung eines konstanten α bewiesen.

Sollten sich die hier vorausgeahnten Möglichkeiten als wirklich lebensfähig erweisen, so würde die Quantenmechanik aufhören, eine selbständige Disziplin zu sein. Sie würde verschmelzen mit einer vertieften „Theorie der Materie", die auf reguläre Lösungen von nicht-linearen Differentialgleichungen aufzubauen hätte, — in letztem Zusammenhang also aufgehen in den „Weltgleichungen" des Universums. Der Dualismus „Materie–Feld" würde dann ebenso überwunden sein, wie der Dualismus „Korpuskel–Welle".

Berlin-Nikolassee, August 1929.

Starkeffektintensitäten im Längseffekt.

Von **H. Mark** und **R. Wierl** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1929.)

Es wird gezeigt, daß die elektrischen Feinzerlegungskomponenten des Längseffekts im Druckleuchten eine unsymmetrische Intensitätsverteilung zeigen. Die Intensitäten der langwelligen Hälfte sind bei Beobachtung entgegen der Feldrichtung in sehr guter Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Theorie.

Einleitung. Bei der Untersuchung der Lichtemission von Atomen, welche in einem elektrischen Felde leuchten, sind zwei Beobachtungsrichtungen möglich: entweder senkrecht zur Kraftlinienrichtung (Quereffekt) oder parallel zur Kraftlinienrichtung (Längseffekt). Alle bisherigen Arbeiten nach der Kanalstrahlmethode oder nach der Kathodenschichtmethode beschränken sich auf den Quereffekt, bis auf eine Arbeit von J. Stark und G. Wendt* aus dem Jahre 1914. Das Ergebnis dieser Untersuchung des Grobeffekts (die Feinzerlegungskomponenten fließen zu einzelnen Linien zusammen) war, daß nur die im Quereffekt senkrecht polarisierten Komponenten auftreten, wie nach der Transversalität der Lichtausbreitung zu erwarten war. Weiterhin wird angegeben, daß das Licht im Längseffekt unpolarisiert ist und daß die Intensitätsverteilung mit der im Quereffekt gefundenen übereinstimmt. Zur Zeit dieser Untersuchung war aber die Feinzerlegung der Starkkomponenten noch nicht bekannt. Es erschien uns deshalb nützlich, die Intensitätsverteilung der Feinzerlegungskomponenten im Längseffekt bei Anwendung hoher Feldstärken zu studieren.

Frühere Untersuchungen** hatten ergeben, daß die Intensitäten im Quereffekt wesentlich abhängen von der Feldrichtung relativ zur Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen und von den Druckverhältnissen im Feldraum. Es wurde nachgewiesen, daß eine Übereinstimmung mit den von Schrödinger berechneten Intensitäten nur unter den beiden Bedingungen erstens Feld $\perp$ Kanalstrahlrichtung, zweitens bewegtes Stoßleuchten (polarisiertes Leuchten) auftritt, und auch dann nur für die parallel zur Feldrichtung schwingende Intensität. Die s-Komponenten behielten unter allen Umständen im Quereffekt eine von der Theorie abweichende Intensitätsverteilung bei. Wir vermuteten nun, daß im Längseffekt die für die neue — mit der Wellenmechanik übereinstimmende — Intensitätsverteilung

* J. Stark und G. Wendt, Ann. d. Phys. **43**, 983, 1914.
** ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929 (I) und **55**, 156, 1929 (II).

notwendigen Bedingungen bei den dort auftretenden *s*-Komponenten erfüllt sein werden.

Versuchsanordnung. Es war die Aufgabe gestellt, eine Feldanordnung zu schaffen, die sehr homogene Felder bis 300 kV/cm gibt und durch eine Öffnung in der einen Kondensatorplatte eine Beobachtung parallel zur Kraftlinienrichtung ermöglicht. Sie wurde in folgender Form gelöst (vgl. Fig. 1).

Der halbzylindrische Aluminiumklotz *A* von 20 mm Höhe ist in gleicher Weise wie früher angegeben*, durch Quarzröhren isoliert gehalten und auf $\pm$ 20 000 Volt aufgeladen. Im Abstand von 0,7 mm ist ihm der geerdete Aluminiumkörper *B* gegenübergestellt, in den ein enger keilförmiger Schlitz eingeschnitten ist. An der Spitzenkante dieses Einschnittes befindet sich ein feiner Längsschlitz von 0,2 mm Breite und 8 mm Länge. Die Wasserstoffkanalstrahlen laufen genau an dem Schlitz vorbei durch das Feld und werden durch ihn hindurch mittels Kondensors auf den Spektrographenspalt abgebildet. In dem den Kondensator umgebenden geerdeten Messingzylinder ist noch ein weiteres seitliches Fenster angebracht, das ohne Änderung an der Apparatur auch Quereffektaufnahmen ermöglicht. Mit der von uns schon früher beschriebenen leistungsfähigen Kanalstrahlröhre erhielten wir Feinzerlegungsbilder des Längseffekts mit dem Steinheilschen Dreiprismenspektrographen GH (kurze Brennweite) in 2 bis 3 Stunden Belichtungszeit. Es wurde besonders auf gute Ausfüllung des Kameraobjektivs geachtet. Die Kanalstrahlröhre wurde mit der Siemens-Stabili-Voltanlage betrieben bei einer Spannung von 20 kV und einem Strom von 60 mA. Die variable Feldstärke war 100 bis 300 kV pro Zentimeter. Die Aufnahmen wurden mit einem selbstregistrierenden Photometer durchgemessen und mittels Intensitätsmarken, wie früher angegeben, ausgewertet. Der Wasserstoffdruck im Beobachtungsraum betrug stets einige $^1/_{100}$ mm Hg, der ausreicht, um polarisiertes Kanalstrahlleuchten zu erzeugen.

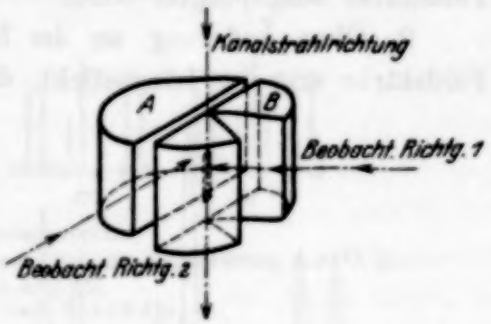


Fig. 1.

Ergebnisse. Die Fig. 2 zeigt eine unserer Registrierungen von H_γ, die +-Komponenten liegen auf der langwelligen Seite. Die lang-

* Vgl. a. a. O. (I), Fig. 3.

wellige Hälfte des Zerlegungsbildes zeigt im Längseffekt eine Intensitätsverteilung, die von derjenigen der kurzwelligen Hälfte abweicht.

Um Sicherheit zu erlangen, daß keine Vortäuschung durch Überlagerung mit Fremdlinien oder ein Plattenempfindlichkeitseffekt vorliegt, haben wir zwei Wege eingeschlagen.

1. Feldstärkenvariation: Es wandern dabei nur die Effektkomponenten, etwaige Fremdlinien bleiben unbeeinflußt. Bei einer Feldstärke von 100 kV/cm war die Intensitätsverteilung gleich der bei 250 kV/cm (2,5 mal so große Aufspaltungen), wenngleich der Unterschied mit zunehmender Feldstärke ausgeprägter wird.

2. Ohne Änderung an der Feldanordnung wird bei der gleichen Feldstärke erst der Längseffekt, dann durch Drehung der Beobachtungsrichtung um 90° der Quereffekt aufgenommen. Während diese Quereffektaufnahmen für die langwellige und kurzwellige Hälfte symmetrische Intensitätsverteilung zeigen *, ergibt das Längseffektbild die obige unsymmetrische Aufspaltung. Damit scheint uns die Realität dieser neuen Erscheinung gesichert zu sein.

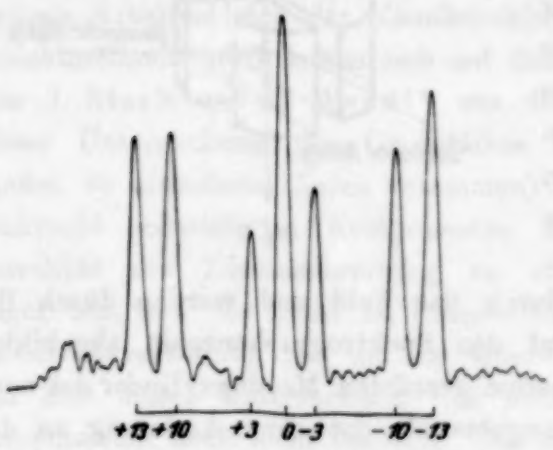


Fig. 2. Registrierung der H_γ-Aufspaltung im Längseffekt. Feldstärke 250 kV/cm. Beobachtungsrichtung entgegen der Feldrichtung.

Unsere Versuche, durch Feldumkehr eine Umkehrung der Assymmetrie zu erreichen, hatten kein sicheres Ergebnis, denn die von der negativen Spannung der Feldplatte durch den Beobachtungsschlitz abgelenkten Kathodenstrahlen verursachen starke Störungen **.

Es ist auf der Registrierung noch zu erkennen, daß der Abstand von der Mittelkomponente 0 für die langwellige Komponente + 3 größer ist für die kurzwellige Komponente — 3. (Die Dispersion des Spektrographen nimmt überdies nach der kurzwelligen Seite zu). Diese Verschiedenheit des Abstandes ist auf die Rotverschiebung infolge des Starkeffekts zweiter Ordnung zurückzuführen. Die schwache Überlappung

* Vgl. a. a. O. (I), Fig. 12.

** Anmerk. bei d. Korr.: Vgl. dazu aber die Notiz von J. Stark (Naturwissenschaften **17**, 586, 1929) die inzwischen eine Bestätigung unserer Versuchsergebnisse und auch den Nachweis einer Umkehrung mit der Feldrichtung angibt.

der Komponente 0 mit + 3 wurde bei der Auswertung der Intensitäten berücksichtigt.

Eine qualitative Prüfung für H_β und H_a ergab auch hier eine verschiedene Intensitätsverteilung für die langwellige und kurzwellige Hälfte des Zerlegungsbildes. Bei H_β wurden noch die Komponenten 10 und 12 festgestellt, während die fragliche Komponente 8 sicher fehlt.

Wir haben ferner versucht, mit der Wollastonplatte eine etwaige lineare und mit $\lambda/4$-Blättchen und Wollastonplatte eine etwaige zirkulare Polarisation einzelner Komponenten machzuweisen, konnten aber in keinem Falle irgend eine Polarisation mit Sicherheit feststellen.

Fig. 3. H_γ s-Komponenten.
a) Quereffekt Feld ∥ Feld Kanalstrahlen. Vgl. die Registrierung a. a. O. (I).
b) Quereffekt Feld ⊥ Kanalstrahlen a. a. O. (I).
c) Theoretische Intensitätsverteilung nach Schrödinger.
d) Längseffekt.

Zum Vergleich mit den früher im Quereffekt gewonnenen Ergebnissen und zur Frage der Übereinstimmung mit der Schrödingerschen Berechnung betrachten wir das Schaubild Fig. 3.

Die obigen schematischen Bilder beziehen sich alle auf den von uns besonders eingehend untersuchten Fall von H_γ. Fig. 3a zeigt für den Fall der Parallelfeldanordnung (Kanalstrahlrichtung parallel Kraftlinienrichtung) eine Intensitätsdissymmetrie: bei einer Feldrichtung antiparallel der Kanalstrahlrichtung ist die Gesamtintensität der kurzwelligen Seite gegenüber der Gesamtintensität der langwelligen Seite verstärkt. Es wurde schon früher nachgewiesen *, daß bei dieser Intensitätsdissymmetrie, abgesehen vom Sinn der Feldrichtung (parallel oder antiparallel zum Kanalstrahl), auch die Stoßrichtung relativ zur Feldrichtung (realisiert durch ruhendes und bewegtes Stoßleuchten) wesentlich ist. Wird nämlich der Sinn nur einer der beiden Richtungen umgedreht, so kehrt sich auch das Vorzeichen der Dissymmetrie um. Daraus folgt, daß eine Orientierung der Atome nach Vorder- und Rückseite im Sinne des elektrischen Feldes vorliegt. Diese Orientierung verliert ihre Bedeutung bei einer Feldrichtung senkrecht zur Kanalstrahlrichtung. Hier tritt auch tatsächlich niemals eine Dissymmetrie auf, wie Fig. 3b veranschaulicht.

* R. Wierl, Ann. d. Phys. 82, 563, 1927.

Wesentlich anderer Art ist die hier neu mitgeteilte Dissymmetrie. Sie bezieht sich nicht auf die Gesamtintensität der langwelligen oder kurzwelligen Seite, sondern auf die Intensitätsverteilung der einzelnen Komponenten. Wie die nachfolgende Tabelle zeigt, ist das Intensitäts-

	Schrödinger	Vorliegende Untersuchung		
		Quereffekt	Längseffekt	
			Langwellige Seite	Kurzwellige Seite
$\Delta 13/\Delta 10$	0,94	1,10	0,95	1,12
$\Delta 0/\Delta 3$	3,07	1,71	2,90	1,75

verhältnis $\Delta + 13/\Delta + 10$ (langwellig) kleiner als 1, $\Delta - 13/\Delta - 10$ größer als 1. Weiterhin ist das Verhältnis $\Delta 0/\Delta 3_{\text{langw.}}$ größer als $\Delta 0/\Delta 3_{\text{kurzw.}}$

Während also die kurzwellige Seite die uns vom Quereffekt her bekannten Abweichungen gegenüber der Theorie beibehält ($\Delta 13$ intensiver als $\Delta 10$), zeigt die langwellige Seite eine sehr gute Übereinstimmung mit der theoretischen Berechnung.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Aufspaltungsbilder von H_α* und H_β. Die langwellige Seite zeigt eine unzweifelhafte Annäherung an die Theorie, indem das Verhältnis bei H_α $0/1_{\text{langw.}}$ wesentlich größer ist als $0/1_{\text{kurzw.}}$, ebenso bei H_β $4/6_{\text{langw.}}$ größer als $4/6_{\text{kurzw.}}$.

Einen Weg zur Erklärung dieses Sachverhalts scheint uns folgende Überlegung zu weisen. Im Längseffekt kommen Schwingungen zur Beobachtung, bei denen der elektrische Vektor senkrecht zur Feldrichtung unter allen Azimuten schwingt**. Wegen der Transversalität der Lichtausbreitung sind im Quereffekt von diesen Schwingungen nur diejenigen sichtbar, deren elektrischer Vektor parallel zur Kanalstrahlrichtung schwingt, während die Schwingungen mit senkrecht dazu liegendem Vektor keinen Beitrag zur Intensität liefern. Im Längseffekt sind dagegen auch diese Schwingungen sichtbar, weil sie senkrecht zur Beobachtungsrichtung liegen. Es ist aus unseren Versuchen zu folgern, daß bei Beobachtung entgegen der Feldrichtung die langwelligen Komponenten

* In einer kürzlich erschienenen Arbeit von J. S. Foster [Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 114, 129, 1929] ist das theoretische Verhältnis der s-Komponente 0/1 von H_α offenbar infolge eines Mißverständnisses zum halben Betrag des von Schrödinger berechneten Wertes angegeben. Die Messung Fosters zeigt also keine Übereinstimmung auf 1%, sondern weicht um 100% ab.

** Vgl. dazu auch R. Ladenburg, Phys. ZS. **30**, 378, 1929 (Anm.).

mit der neuen Intensitätsverteilung von Schwingungen elektrischer Vektoren senkrecht $\mathfrak{v}$ stammen, die kurzwelligen (auch im Quereffekt beobachtbaren) Intensitäten von Schwingungen elektrischer Vektoren parallel $\mathfrak{v}$ herrühren. In Übereinstimmung damit ist unser Befund beim Quereffekt für die p-Komponenten, bei denen ebenfalls die beiden Bedingungen erstens Feld senkrecht $\mathfrak{v}$, zweitens elektrischer Vektor senkrecht $\mathfrak{v}$ erfüllt sein müssen, um Übereinstimmung mit der Theorie zu erhalten.

Der Übersichtlichkeit halber stellen wir in der folgenden Figur die verschiedenen Orientierungen von Feldrichtungen F, Schwingungsrichtung $\mathfrak{S}$ und Bewegungsrichtung $\mathfrak{v}$ zusammen (vgl. Fig. 4).

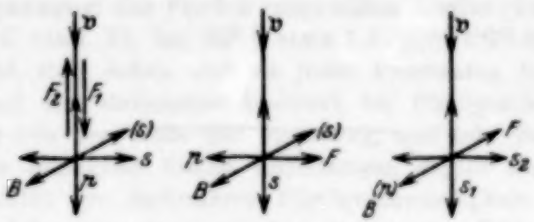


Fig. 4.

	1. Quereffekt Parallelfeld	2. Quereffekt Senkrechtfeld	3. Längseffekt
	$F \parallel \mathfrak{v}$	$F \perp \mathfrak{v}$	$F \perp \mathfrak{v}$
p)	$F \parallel \mathfrak{S}$	p^*) $F \parallel \mathfrak{S}$	s_2^*) $F \perp \mathfrak{S}$
	$\mathfrak{S} \parallel \mathfrak{v}$	$\mathfrak{S} \perp \mathfrak{v}$	$\mathfrak{S} \perp \mathfrak{v}$
	$F \parallel \mathfrak{v}$	$F \perp \mathfrak{v}$	$F \perp \mathfrak{v}$
s)	$F \perp \mathfrak{S}$	s) $F \perp \mathfrak{S}$	s_1) $F \perp \mathfrak{S}$
	$\mathfrak{S} \perp \mathfrak{v}$	$\mathfrak{S} \parallel \mathfrak{v}$	$\mathfrak{S} \parallel \mathfrak{v}$

Nur für die mit Stern versehenen Schwingungen sind die beiden Bedingungen $F \perp \mathfrak{v}$ und $\mathfrak{S} \perp \mathfrak{v}$ gleichzeitig erfüllt. — Die eingeklammerten Schwingungen sind bei der angegebenen Beobachtungsrichtung B unsichtbar.

Nun betont Schrödinger*, und auch Gordon und Minkowski** weisen darauf hin, daß genügend starke Anregung der Eigenschwingungen Voraussetzung für die theoretischen Intensitäten sei. Beim Quereffekt haben wir nachgewiesen, daß nur im Falle des polarisierten Leuchtens (die p-Schwingung ist stärker angeregt als die s-Schwingung) Übereinstimmung für die p-Intensität zu finden ist. Es ist also anzunehmen, daß auch im Längseffekt die mit der Theorie in Übereinstimmung befindliche Schwingung die wegen der Polarisation stärker angeregte ist. Möglicherweise tritt unter der Wirkung der gerichteten Stöße der ruhenden Atome auf die bewegten leuchtenden Atome eine Orientierung und Ordnung unter den letzteren ein, und zwar dadurch, daß die die

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 465, 1926.
** W. Gordon und R. Minkowski, Naturwiss. **17**, 386, 1929.

langwelligen Komponenten aussendenden Atome infolge der Rotverschiebung durch den Effekt zweiter Ordnung einen anderen Stoßquerschnitt haben als diejenigen Atome, welche die kurzwelligen Komponenten ausstrahlen.

Herrn Dr. Hochheim sind wir wieder für seine wertvolle Hilfe bei der Photometrierung der Aufnahmen zu bestem Dank verpflichtet.

Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen am Rhein.

Fließen und Nachwirkungserscheinungen bei zähen Stoffen.

Von **W. Braunbek** in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1929.)

Es werden Versuche beschrieben, die bei möglichst homogener Beanspruchung (konstanter Schubspannung) das Fließen eines zähen Stoffes (Chatterton Compound; Viskosität bei 140° C etwa 37, bei 30° C etwa 1,4 . 10^{10} CGS-Einheiten) zu messen gestatten. Es ergibt sich dabei, daß zu jeder konstanten Schubspannung nach genügend langer Zeit ein stationärer Endwert der Fließgeschwindigkeit sich einstellt, der nur noch von der Größe der Spannung, und sehr stark von der Temperatur abhängt. Für genügend kleine Spannungen ergibt sich bei allen Temperaturen Proportionalität der stationären Fließgeschwindigkeit mit der Spannung. Der zeitliche Angleichungsvorgang an den stationären Zustand wird, besonders für die plötzliche vollständige Aufhebung der Spannung, nach einer photographischen Registriermethode untersucht. Es zeigt sich, daß der zeitliche Verlauf einen recht komplizierten Charakter hat und ebenfalls sehr stark temperaturabhängig ist. Seine charakteristische Form sowie seine Abhängigkeit von der (vorhergegangenen) Spannung und der Temperatur werden festgestellt. Die Ergebnisse der Versuche werden verglichen mit der Prandtlschen Theorie der Nachwirkung, die erst auf eine der Bedingung konstanter Spannung angepaßte Form gebracht wird, wenigstens für den Grenzfall kleiner Spannungen. Die Theorie vermag alle wesentlichen bei den Versuchen beobachteten Erscheinungen und Abhängigkeiten qualitativ richtig wiederzugeben.

Einleitendes.

Der Koeffizient η der inneren Reibung bietet sowohl von der experimentellen wie begrifflichen Seite keine Schwierigkeiten, solange es sich um Flüssigkeiten normaler Viskosität handelt, bei denen die Fließgeschwindigkeit einerseits streng proportional der Schubspannung, andererseits völlig unabhängig von der Vorgeschichte des Materials ist.

Sobald man jedoch die Viskosität sehr zäher Stoffe zu bestimmen sucht, oder gar versucht, diesen Begriff auf das Fließen kristalliner Substanzen anzuwenden, liegen die Dinge wesentlich komplizierter. Einmal dadurch, daß von einer Proportionalität zwischen Schubspannung und Fließgeschwindigkeit keine Rede mehr ist (bei den kristallinen Metallen z. B. so wenig, daß hier die Fließgeschwindigkeit in Funktion der Schubspannung scheinbar unstetig verläuft und erst oberhalb einer gewissen „Fließgrenze“ meßbare Werte annimmt), dann durch die jedes Experiment

sehr störende Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der elastisch-plastischen Vorgeschichte (Verfestigungserscheinungen bei Metallen). Und endlich noch dadurch, daß bei den sehr zähen Stoffen mit den Fließvorgängen immer noch rein elastische Vorgänge parallel laufen (bei leicht beweglichen Flüssigkeiten vernachlässigbar wenig ausgeprägt), die ebenfalls mit Spannungen verknüpft sind, welche teils von der elastischen Deformation selbst, teils aber auch von ihrer zeitlichen Ableitung abhängen.

Schon kürzlich habe ich gezeigt*, wie durch nicht genügendes Auseinanderhalten der letzteren und der durch Fließen bedingten Spannungen [d. h. des Reibungswiderstandes gegen die zeitliche Änderung elastischer Deformationen auf der einen Seite, bleibender (Fließ-) Deformationen auf der anderen Seite] in der Literatur die widersprechendsten Werte für die inneren Reibungskoeffizienten fester Stoffe (Diskrepanz bis 10 Zehnerpotenzen!) zu finden sind. Und wie sich diese Diskrepanzen dadurch erklären, daß die eine Gruppe von Autoren** den Reibungskoeffizienten aus der Dämpfung elastischer Schwingungen berechnet, und damit den Reibungswiderstand gegen veränderliche elastische Deformationen erhält, während die andere Gruppe*** aus wirklichen Fließversuchen den Reibungswiderstand gegen Fließen entnimmt, daß beide Gruppen aber ihr Resultat als „die" Viskosität des Materials ansehen.

Da nun eine exakte Untersuchung der diesbezüglichen Verhältnisse an kristallinen Stoffen infolge der vorhin aufgezählten Schwierigkeiten als ziemlich hoffnungslos gelten kann, versuchte ich, die Erscheinungen des Fließens und möglichst auch des Reibungswiderstandes gegen die Änderung einer elastischen Deformation an nichtkristallinen, glasartigen Stoffen zu studieren, in der Hoffnung, hier wenigstens bis zu einem gewissen Grade von der ersten Schwierigkeit, der Nichtproportionalität zwischen Schubspannung und Fließgeschwindigkeit, und vor allem von der zweiten Schwierigkeit, der Abhängigkeit der Materialeigenschaften von der Vorgeschichte, freizukommen. Daß sich diese Hoffnung allerdings nur „bis zu einem gewissen Grade" erfüllte, werden die Versuchsergebnisse zeigen.

---

* W. Braunbek, Jahrhundertfestschrift der Techn. Hochsch. Stuttgart, S. 48.

** Z. B.: W. Voigt, Wied. Ann. **47**, 671, 1892; K. Jokibe und S. Sakai, Phil. Mag. (6) **42**, 397, 1921; G. Subrahmaniam und D. Gunnaiya, Phil. Mag. (6) **49**, 711, 1925; G. Subrahmaniam, Phil. Mag. (6) **50**, 716, 1925.

*** Z. B.: C. Barus, Phil. Mag. (5) **29**, 337, 1890; B. Weinberg, Proc. Phys. Soc. London **19**, 472, 1904; F. Hettwer, Wiener Ber. **134** [2a], 51, 1925; W. D. Kusnezow, ZS. f. Phys. **51**, 239, 1928.

Die Versuchsanordnung.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung wurde Wert darauf gelegt, daß das ganze Material einer möglichst homogenen Schubbeanspruchung ausgesetzt sein soll. Es wurden zu diesem Zweck zwei koaxiale Zylinderflächen gewählt, zwischen denen sich das zu untersuchende Material in einer dünnen Schicht befindet und von denen die innere gegen die feststehende äußere drehbar ist. Das Schema der Anordnung zeigt Fig. 1. Der Innenzylinder hatte 9,5 mm, der Außenzylinder 11,7 mm Durchmesser, so daß für das Material ein Hohlzylinderraum von 1,1 mm Dicke übrigblieb. Die Ungleichförmigkeit der Schubspannung und Schubdeformation beträgt bei dieser Anordnung etwa $\pm 21\,\%$ gegen den Mittelwert. Dies muß in Kauf genommen werden, da man bei den zu untersuchenden zähen Materialien weder den Spalt zwischen den beiden Zylindern viel dünner, noch ihre Radien viel größer wählen kann, ohne bei mäßigen Drehmomenten zu geringe Drehgeschwindigkeiten zu erhalten.

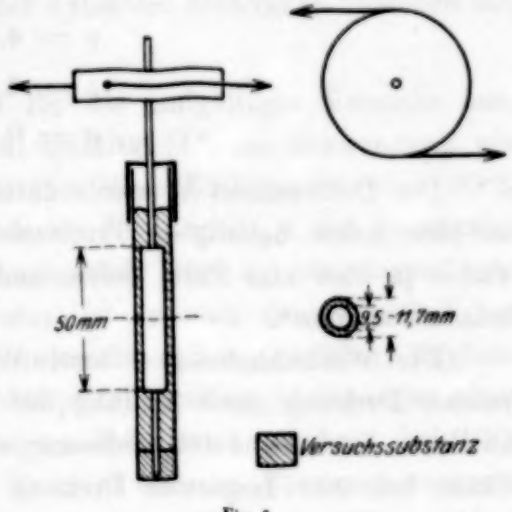


Fig. 1.

Der rotierende Zylinder ist 50 mm lang, so daß die an seinen Stirnflächen angreifenden Schubkräfte gegen die an der Mantelfläche auftretenden vernachlässigt werden können, insbesondere wenn man berücksichtigt, daß den Stirnflächen keine ruhenden Flächen in kleinem Abstand gegenüberstehen. Eine Abschätzung ergibt, daß die auf die beiden Stirnflächen ausgeübten Reibungsdrehmomente zusammen rund 1 % des auf die Mantelfläche ausgeübten ausmachen. Von derselben Größenordnung, also ebenfalls vernachlässigbar, ist das auf die 2,5 mm starke Achse ausgeübte Reibungsdrehmoment.

Beschränkt man sich aber auf die Wirkung der untersuchten Substanz auf die Mantelfläche, so ergeben sich für die Schubdeformation ε, die Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ und die Schubspannung σ dieses wirksamen Substanzteiles, wenn α den Verdrehungswinkel, $\omega = \frac{d\alpha}{dt}$ die

Winkelgeschwindigkeit der Achse und M das an der Achse wirkende Drehmoment bedeutet, die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\alpha r_i}{r^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_a}}, \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\omega r_i}{r^2} \cdot \frac{1}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_a}}, \\ \sigma &= \frac{M}{2\pi r^2 l}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Dabei sind r_i und r_a die Radien des inneren und äußeren Zylinders und r der Achsabstand des dazwischen liegenden Punktes der Substanz, für den das ε und σ gelten soll. Da r nur in dem engen Intervall zwischen r_i und r_a variiert, rechnen wir mit einem mittleren $r = 5{,}3$ mm und erhalten, wenn wir die Werte von r_i und r_a einsetzen, für die mittlere Deformation und Spannung im CGS-System

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= 4{,}30\,\alpha, \\ \dot{\varepsilon} &= 4{,}30\,\omega, \\ \sigma &= 0{,}114\,M. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Das Drehmoment M wurde durch ein Fadenzug-Kräftepaar an einer auf der Achse befestigten Trommel hergestellt, wobei die horizontalen Faden je über eine Rolle liefen und durch Gewichtsstücke beide gleich belastet wurden*.

Die Winkeldrehung α bzw. Winkelgeschwindigkeit ω wurde bei rascher Drehung durch Zählung der Umdrehungen mittels Stoppuhr, bei mittlerer Drehung durch Ablesung einer an der Trommel angebrachten Skale, bei sehr langsamer Drehung mit Hilfe eines auf der Achse befestigten Spiegels mit Fernrohr und Skale ermittelt. So war es möglich, die während der Versuche auftretenden außerordentlich verschiedenen Drehgeschwindigkeiten von $8\,\mathrm{sec}^{-1}$ bis herab zu etwa $10^{-7}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gleichmäßig zu beherrschen.

Da die innere Reibung und die Nachwirkung außerordentlich temperaturabhängig sind, wurde der ganze aus Messing hergestellte Apparat in einen elektrisch geheizten Thermostaten getaucht (Badflüssigkeit von 30 bis 80° Paraffinöl, von 80 bis 140° geschmolzenes Paraffin),

* In Wirklichkeit war des besseren Abhebens wegen nur ein Gewicht vorhanden, das mittels eines gleicharmigen Hebels auf beide Faden hälftig wirkte.

der, auf eine bestimmte Temperatur eingestellt, diese Temperatur auf $\pm 0{,}1^\circ$ C konstant zu halten vermochte.

Für einen Teil der Messungen, insbesondere solche, bei denen es sich um eine genaue Feststellung der zeitlichen Veränderung der Fließgeschwindigkeit handelte, wurde an Stelle der visuellen Ablesung eine photographische Registriermethode gewählt. Es wurde dabei die Glühfadenwendel einer kleinen $3^1/_2$ Volt-Glühbirne über den Spiegel des Zylinderapparates auf ein Bromsilberpapier abgebildet, das sich auf einem gleichmäßig rotierenden Registrierzylinder befand. Die Anordnung war so, daß bei stehendem Registrierzylinder der Lichtpunkt bei Drehung des Spiegels eine Mantellinie durchlief. Bei gleichförmig rotierendem Registrierzylinder zeichnete sich also die $\alpha - t$-Kurve des Vorganges automatisch auf, wobei der Zeitmaßstab mittels der Umdrehungszahl des Registrierzylinders variiert werden konnte. Die Größe des Zylinders war so bemessen, daß ein $13 \times 18\,\text{cm}^2$-Bromsilberpapier (13 cm = α-Achse) aufgewickelt werden konnte. Der Abstand Spiegel—Zylinder betrug 76 cm, die Umlaufsgeschwindigkeit des Zylinders schwankte zwischen 2,8 und 35 sec für eine Umdrehung.

Als Versuchssubstanz kam für die endgültigen Versuche ausschließlich Chatterton-Compound, Qualität II*, zur Verwendung, ein pechartiger Stoff, der neben einem speziellen Edelbitumen noch 20 % Guttapercha enthält und gewöhnlich als Vakuumkitt u. dgl. verwendet wird. Sein augenfälliges Erweichungsgebiet liegt in der Gegend von 70 bis 90° C. Bei Zimmertemperatur ist er nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch als fest (Zersplittern unter einem Hammerschlag; Möglichkeit elastischer, allerdings stark gedämpfter Torsionsschwingungen eines an einem Chattertonfaden aufgehängten Systems) anzusehen; bei 140° kann er als völlig flüssig gelten. Er zeigt also den Übergang von sehr hohen zu niedrigen Viskositätswerten in einem bequemen Temperaturgebiet und mußte deswegen für die vorliegenden Messungen geeignet erscheinen. Ein Nachteil seiner Verwendung ist der, daß es sich um keine sehr gut definierte Substanz handelt.

Nun haben aber Versuche gezeigt, daß man offenbar bei derartigen Fließ- und Nachwirkungsversuchen an amorphen Materialien gerade solche undefinierte Substanzen verwenden muß, um überhaupt einigermaßen (an derselben Substanz!) reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

* Bezogen von Wilhelm Carstens, Hamburg.

Es wurde der Versuch gemacht, Messungen an chemisch einheitlichen und wohldefinierten Stoffen wie Traubenzucker vorzunehmen, der auch ein Erweichungsgebiet bei leicht erreichbaren Temperaturen hat. Aber obwohl Traubenzucker eine extrem kleine Kernbildungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, störte doch die Rekristallisation gerade in dem interessanten Temperaturgebiet der Erweichung so stark, daß eine auch nur annähernde Reproduzierbarkeit der Messungen nicht zu erzielen war.

Um Störungen durch Rekristallisation zu vermeiden, ist man offenbar bei derartigen Messungen gezwungen, möglichst einen Mischmasch von Substanzen zu verwenden, der noch am ehesten die Aufrechterhaltung des amorphen Zustandes garantiert. So wurde Chatterton als Versuchssubstanz beibehalten.

Um gleich hier einen Überblick über die Größenordnung der bei den Versuchen auftretenden Größen und deren Bereich zu geben, folgt eine kurze Zusammenstellung der Grenzen, innerhalb der die Messungen lagen:

Temperatur ϑ	30^0 C	bis	140^0 C
Aufgelegtes Gewicht	2	„	270 g*
Drehmoment M	3	„	420 cm g*
Schubspannung σ	340	„	46 000 Dyn/cm²
Winkelgeschwindigkeit ω der Achse	10^{-7}	„	8 sec^{-1}
Deformationsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$	$4 \cdot 10^{-7}$	„	34 sec^{-1}
Viskositätswerte η	37	„	$1{,}4 \cdot 10^{10}$ sec Dyn/cm²
Rückfließwinkel bei der Nachwirkung	0	„	$2\frac{1}{2}^0$
Zugehörige Deformation ε	0	„	0,18

Es wurden rund 120 verwertbare Meßreihen ausgeführt. Davon wurden 32 photographisch registriert.

Messungsergebnisse.

Primär gemessen wurde immer bei konstanter Temperatur ϑ (Grad Celsius) und konstanter Belastung P (d. h. konstanter Schubspannung σ) der Verdrehungswinkel α in Funktion der Zeit t. Daraus erhält man nach (2) die Deformation ε und graphisch durch Tangentenanlegen an die $\varepsilon - t$-Kurve die Fließgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ in Funktion der Zeit.

Dabei ergab sich, daß sich zu jeder Schubspannung σ bei genügend langem Warten ein stationärer Fließzustand mit der konstanten Endgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_\infty$ einstellte.

Besonders untersucht wurden nun die Verhältnisse, die sich ergaben, wenn nach (praktischem) Erreichen dieses Endzustandes die Schub-

spannung von σ_1 plötzlich auf einen anderen konstanten Wert, σ_2 (speziell von σ auf 0), geändert wurde.

Damit zerfallen die Messungen in zwei Gruppen:

1. Die Feststellung der asymptotischen Endgeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_\infty$ in Abhängigkeit von Schubspannung und Temperatur. Wir können sagen: die Messung der stationären Zähigkeit.

2. Die Feststellung des zeitlichen Verlaufes von $\dot{\varepsilon}$ zwischen $(\dot{\varepsilon}_\infty)_1$ und $(\dot{\varepsilon}_\infty)_2$, wenn die Schubspannung σ_1 nach Erreichung des Endzustandes $(\dot{\varepsilon}_\infty)_1$ plötzlich auf σ_2 geändert wurde. Diesen Vorgang können wir als Nachwirkung bezeichnen.

a) Zur Messung der stationären Zähigkeit. Es wurde zunächst durch längere Reihen von Versuchen folgendes festgestellt:

1. Wenn von der ausgeruhten Substanz ausgegangen und eine Schubspannung σ angelegt wird, so erfolgt die asymptotische Annäherung der Fließgeschwindigkeit an $\dot{\varepsilon}_\infty$ sehr verschieden rasch, je nach der Temperatur. Bei den höchsten verwendeten Temperaturen (140° C) ist die Einstellung praktisch momentan. Bei 70° muß man (bei Materialprobe 1) einige Minuten warten, bis sich $\dot{\varepsilon}$ auf einige Prozente dem Endwert genähert hat. Bei 50° ist die erforderliche Wartezeit etwa eine Stunde, bei der niedersten Versuchstemperatur 30° über 24 Stunden.

2. Die Einstellungsdauer ist wenig abhängig von der herrschenden Schubspannung σ, dagegen merklich abhängig von der Vorgeschichte des Materials. So erreichte z. B. bei einer Meßreihe bei 70° das völlig (15 Minuten) ausgeruhte Material nach 5 Minuten Fließen 110 % des stationären Endwertes. Wurde aber direkt vor dem Versuch der Innenzylinder mit der Hand ein paarmal kräftig hin und her gedreht, so begann das Fließen mit viel höherer Geschwindigkeit und sank erst nach 10 Minuten auf 110 % des Endwertes.

3. Bei der Einstellung einer neuen Temperatur im Thermostaten werden (infolge der schlechten Wärmeleitung des Chatterton und der außerordentlich starken Temperaturabhängigkeit des Fließvorganges) erst nach längerer Zeit (etwa $^1/_2$ Stunde) die richtigen $\dot{\varepsilon}$-Werte erzielt.

4. Bei Einhalten der durch 1. und 3. bedingten Wartezeiten ist der Endwert der Fließgeschwindigkeit auf 10 bis 20 % reproduzierbar. Größere Abweichungen der Einzelmessungen ergaben sich in dem Temperaturgebiet zwischen 70 und 90° (Erweichungsgebiet. Rekristallisation?).

5. Innerhalb der angegebenen Genauigkeit ist der Endwert unabhängig von der Vorgeschichte des Materials, insbesondere unabhängig

davon, ob er von oben oder von unten her erreicht wird, und nur abhängig von der Schubspannung σ und der Temperatur ϑ.

Die Abhängigkeit des $\dot{\varepsilon}_\infty$ von σ und ϑ im Gebiet zwischen 140 und 100° C ist in Tabelle 1 angegeben und in Fig. 2 veranschaulicht.

Tabelle 1.

	$\vartheta \rightarrow$	140°	130°	120°	110°	100°
σ Dyn/cm²	300	9,0	3,0	0,90	0,28	0,059
	640	16,8	6,1	1,86	0,56	0,122
	1150	30	11,2	3,4	1,04	
	1500	39	14,2	4,8	1,35	0,32
	2350		23,5	7,9	2,45	
	3200			10,8	3,55	0,80
	6700				7,9	1,80
		$\dot{\varepsilon}_\infty$ sec^{-1}				

Bei den Temperaturen 50 und 60° C zeigen die entsprechende Abhängigkeit die Tabelle 2 und die Fig. 3.

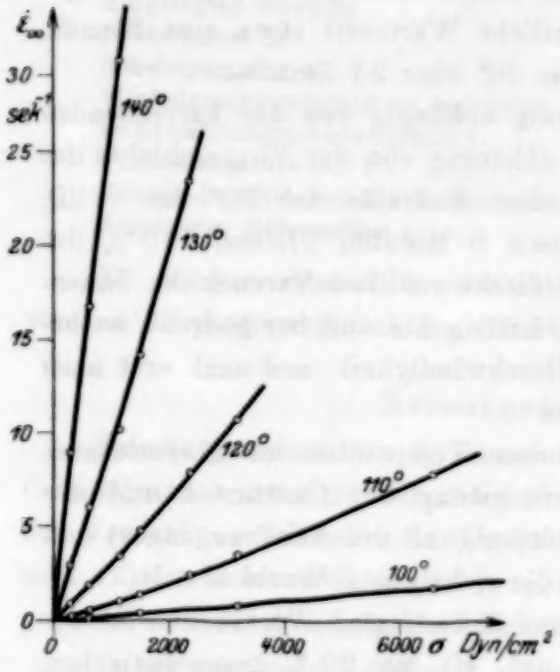


Fig. 2.

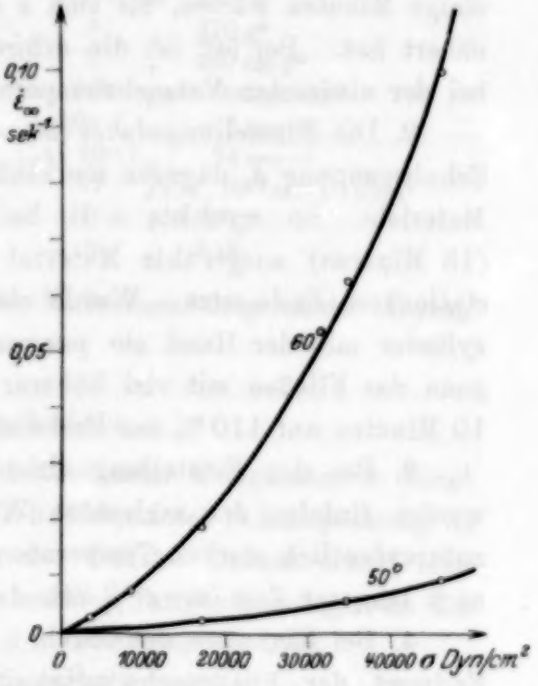


Fig. 3.

Ein Blick auf die Fig. 2 und 3 zeigt, daß bei hohen Temperaturen in dem beobachteten Gebiet fast völlige Proportionalität zwischen $\dot{\varepsilon}_\infty$ und σ besteht, während bei niedrigeren Temperaturen $\dot{\varepsilon}_\infty$ rascher als proportional mit σ steigt. Beachtet man aber, daß bei den niedrigen Temperaturen

die angewandten Spannungen viel höher liegen, so wird man zu dem Schluß geführt, daß für die Abweichungen von der Proportionalität wahrscheinlich nur die Größe der Spannung, und nur wenig (vielleicht überhaupt nicht) die Temperatur maßgebend ist. Dies würde bedeuten, daß sich der „flüssige" und der „feste" Zustand, auf gleiche Spannung bezogen, qualitativ gleich verhält. Nur arbeiten wir bei Flüssigkeiten immer bei so kleinen Schubspannungen, daß die Abweichungen von der Proportionalität unmerklich sind, und wir von einer konstanten Viskosität reden können. Bei festen Stoffen aber arbeiten wir meist im Gebiet so hoher Schubspannungen, daß von einer Proportionalität keine Rede mehr ist.

Tabelle 2*.

$\vartheta \rightarrow$		50°	60°	
σ Dyn/cm²	3 500		0,0028⁵	$\dot{\varepsilon}_\infty$ sec⁻¹
	8 600		0,0077	
	17 100	0,0023⁵	0,019	
	34 500	0,0058⁵	0,063	
	46 000	0,0095	0,10	

Die Kurven der Fig. 3 zeigen jedoch, daß auch im „festen" Zustand ein definierter Grenzwert der Viskosität $\eta_0 = \lim_{\sigma = 0} \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}_\infty}$ für sehr kleine Schubspannungen existiert.

Für diesen Grenzwert η_0, der bei sämtlichen Meßtemperaturen bis zu Spannungen von mindestens 1000 Dyn/cm² Geltung besitzt, wurden aus den gemessenen Kurven die Werte der Tabelle 3 gefunden.

Probe 1 und Probe 2 waren zwei verschiedene Füllungen des Apparates. Sie lieferten, wie Tabelle 3 zeigt, ziemlich verschiedene η_0-Werte. Die Art der Temperaturabhängigkeit aber ist dieselbe.

Die mehrfachen η_0-Werte bei Probe 1 bei den Temperaturen 70, 80, 90 und 100° bedeuten die Meßergebnisse verschiedener (zeitlich um Wochen auseinanderliegender und durch viele andere Meßreihen getrennter) Messungen. Ihre starke Diskrepanz, besonders bei 80°, zeigt die schon früher erwähnte Labilität der Fließverhältnisse im Erweichungsgebiet. An den Grenzen des Erweichungsgebietes, bei 70 und 100°, liegt die Diskrepanz vollkommen innerhalb der Meßgenauigkeit.

* Die in dieser Tabelle angeführten Messungen sind an einer anderen Chattertonprobe gemacht und daher mit den Zahlen der Tabelle 1 nicht direkt vergleichbar.

Die sehr starke Temperaturabhängigkeit des η_0 läßt ein exponentielles Gesetz vermuten.

Aus theoretischen Gründen* ist in Abb. 4 $\log \eta_0$ in Funktion der reziproken, absoluten Temperatur, $1/T$ aufgetragen.

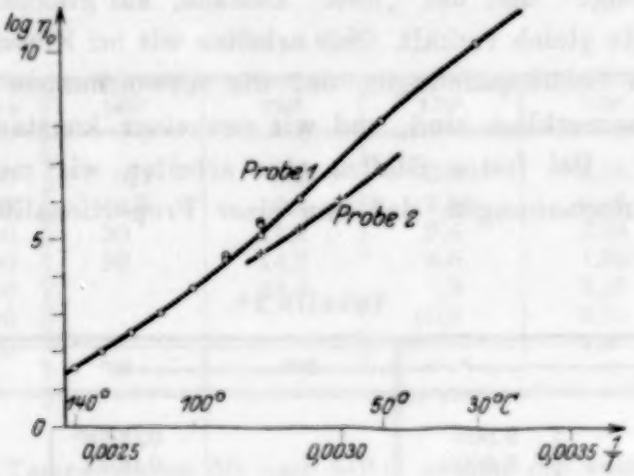


Fig. 4.

Tabelle 3.

Cels.-Temp. ϑ	Viskosität η_0 sec Dyn/cm² Probe 1	Viskosität η_0 sec Dyn/cm² Probe 2
140°	37	—
130	103	—
120	340	—
110	1100	—
100	$5{,}2 \cdot 10^3$	—
	$5{,}4 \cdot 10^3$	
90	$3{,}1 \cdot 10^4$	—
	$3{,}8 \cdot 10^4$	
80	$1{,}3 \cdot 10^5$	$4{,}7 \cdot 10^4$
	$2{,}8 \cdot 10^5$	
	$3{,}2 \cdot 10^5$	
70	$1{,}16 \cdot 10^6$	$2{,}0 \cdot 10^5$
	$1{,}25 \cdot 10^6$	
60	—	$1{,}2 \cdot 10^6$
50	$1{,}6 \cdot 10^8$	$8{,}1 \cdot 10^6$
30	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	—

Der Zusammenhang ist zwar nicht streng linear, aber man erkennt doch, daß der Grundzug der Temperaturabhängigkeit durch ein Gesetz:

$$\eta_0 \sim e^{C/T} \tag{3}$$

* Für alle Größen, die theoretisch auf einen Wettbewerb der thermischen Molekularenergie mit irgend einer anderen — konstant gedachten — Molekularenergiegröße aufgebaut sind, folgt direkt aus dem Boltzmannschen Prinzip in erster Näherung eine Temperaturabhängigkeit von der Form $e^{C/T}$.

wiedergegeben wird, das mit besonderer Strenge oberhalb des Erweichungsgebietes (100 bis 140°) Geltung zu haben, und im Erweichungsgebiet selbst seine stärkste Modifikation zu erleiden scheint. Im Erweichungsgebiet liegt offenbar ein Wendepunkt von $\log \eta_0$ *.

Aus der Fig. 4 ist auch zu ersehen, daß die Temperaturabhängigkeit des η_0 der Probe 2 derjenigen bei Probe 1 ganz analog ist.

b) Zur Messung der Nachwirkung. Um die Vorstellung von vornherein zu präzisieren, sei in Fig. 5 der typische Verlauf der Deformation ε und der Fließgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$ mit der Zeit etwas schematisiert vorangestellt.

Zur Zeit $t = 0$ (Punkt A) wird an das ausgeruhte Material eine Schubspannung σ angelegt. Dadurch erleidet das Material eine augenblickliche elastische Deformation ξ von A nach B (die eventuell noch durch Reibungswiderstände gegen die Änderung elastischer Deformationen

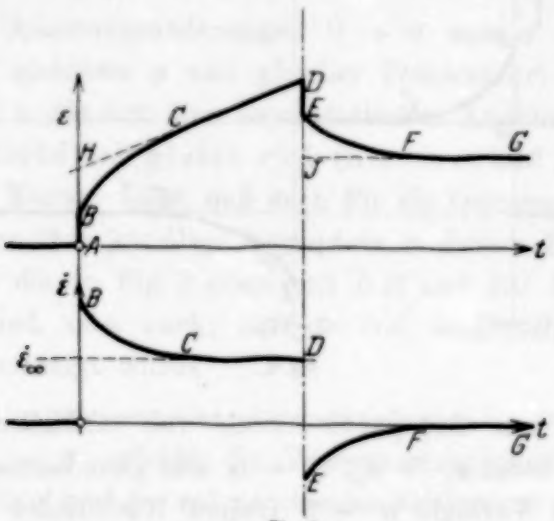


Fig. 5.

verzögert sein könnte), und gleichzeitig beginnt das Fließen mit einer zunächst großen Geschwindigkeit, die sich immer mehr verringert, und nach längerer Zeit (Punkt C) praktisch konstant ($= \dot{\varepsilon}_\infty$) wird. Mit dieser konstanten Fließgeschwindigkeit fließt das Material weiter, bis bei D plötzlich die Schubspannung σ weggenommen wird. Dadurch geht die elastische Deformation sprunghaft (eventuell verzögert!) zurück (von D auf E), und es beginnt weiterhin ein Rückfließen mit rasch abnehmender Geschwindigkeit, die bei F praktisch Null geworden ist. Von da ab bleibt das

* Auf diese Tatsache hat Tammann mehrfach aufmerksam gemacht. Siehe z. B. die Viskositätsmessungen an Betol: G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **28**, 17, 1899 u. a.

Material in Ruhe ($F - G$), und es ist der Ausgangszustand wieder erreicht, abgesehen davon, daß eine bleibende Deformation s zurückgeblieben ist.

Wird statt der speziellen Spannungsänderung $0 \to \sigma$ und $\sigma \to 0$ die allgemeinere: $\sigma_1 \to \sigma_2$ und $\sigma_2 \to \sigma_1$ vorgenommen, so verläuft die Erscheinung ganz entsprechend, wie Fig. 6 es für den zeitlichen Verlauf von $\dot{\varepsilon}$ für $\sigma_2 > \sigma_1$ zeigt.

Es kann dabei vorkommen, wenn die kleinere Spannung σ_1 ziemlich klein ist, und die Differenz $\sigma_2 - \sigma_1$ groß, daß nach dem Übergang von σ_2 auf σ_1, wie das auch in Fig. 6 dargestellt ist, zuerst ein Rückfließen eintritt ($E - P$ in der Fig. 6), wobei also das Material entgegen der äußeren Spannung σ_1 fließt, bis die Nachwirkung gegen die äußere Spannung allmählich unterliegt, und nun ($P - F - G$) Vorwärtsfließen eintritt. Dieser Fall wurde auch experimentell mehrfach beobachtet.

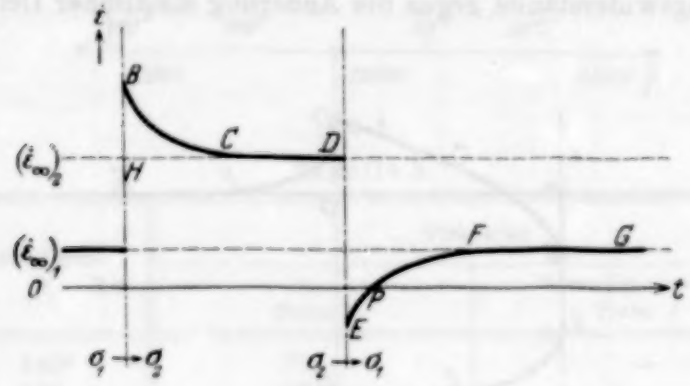


Fig. 6.

Es wurden nun eine große Anzahl von zeitlichen Verläufen nach dem Spannungsschema $\sigma_1 \to \sigma_2$, $0 \to \sigma$, und ganz besonders $\sigma \to 0$ aufgenommen. Die Verläufe $\sigma \to 0$ (reines Rückfließen beim Entlasten) sind deshalb besonders aufschlußreich, weil nur sie die nach längerer Zeit äußerst kleinen Nachwirkungsfließgeschwindigkeiten allein liefern, während bei den Verläufen $0 \to \sigma$ und $\sigma_1 \to \sigma_2$ diese Nachwirkungsgeschwindigkeiten immer den zu der Spannung σ bzw. σ_2 gehörigen stationären Endgeschwindigkeiten $\dot{\varepsilon}_\infty$ überlagert sind, und durch die geringsten Schwankungen dieser letzteren (etwa infolge kleiner Temperaturschwankungen) vollständig verwischt werden.

Die Aufnahme der Zeitkurven erfolgte in allen Fällen so, daß eine Änderung der Schubspannung erst vorgenommen wurde, wenn der zur ersten Spannung gehörige stationäre Fließzustand merklich erreicht war.

Zeitkurven wurden nur aufgenommen bei Temperatur zwischen 50 und 80° C (die meisten bei 70° C). Oberhalb 80° ging die Einstellung des

Endwertes $\dot{\varepsilon}_\infty$ so rasch, daß auch nach der photographischen Registriermethode keine Ergebnisse mehr erzielt wurden.

Aus den aufgenommenen Kurven lassen sich zunächst folgende allgemeine Ergebnisse entnehmen:

1. Der zeitliche Verlauf von ε und $\dot{\varepsilon}$ ist bei definierter Vorbehandlung des Materials (Ausgang immer von einem stationären Gleichgewicht) ungefähr in demselben Maß reproduzierbar, wie die Endwerte $\dot{\varepsilon}_\infty$.

2. Der Knick bei B und E (Fig. 5) tritt auch auf den photographischen Aufnahmen nicht deutlich in Erscheinung, so daß die Abtrennung der elastischen Deformation ξ nur auf dem Wege möglich ist, daß man sie bei Zimmertemperatur allein bestimmt, und unter Annahme ihrer Temperaturunabhängigkeit beim Ausmessen der Kurven als Korrektion berücksichtigt. Die elastische Deformation (DE) ist übrigens in allen Fällen ziemlich klein gegen das gesamte Rückfließen (EJ).

3. Für die Spannungsänderungen $0 \to \sigma$ und $\sigma \to 0$ wurde gefunden, daß (bei gleichem σ und gleicher Temperatur) die zugehörigen Verläufe von $\dot{\varepsilon}$, d. h. die Art ihrer asymptotischen Annäherung an $\dot{\varepsilon}_\infty$ bzw. an Null, spiegelbildlich gleich sind (Kurvenverlauf BCD und EFG in Fig. 5 unten). Daraus folgt, daß auch für die Deformationen ε die Art der Annäherung an ihre jeweilige Asymptote in diesem Falle dieselbe ist, daß insbesondere die in Fig. 5 oben mit BH und EJ bezeichneten Abschnitte gleich sind, oder auch: $AH = DJ$, was übrigens auch direkt an den Kurven bestätigt wurde.

4. Bei den allgemeineren einander zugeordneten Spannungsänderungen $\sigma_1 \to \sigma_2$ und $\sigma_2 \to \sigma_1$ reichte die Versuchsgenauigkeit nicht aus, die spiegelbildliche Gleichheit der entsprechenden Zeitkurven (BCD und EFG in Fig. 6) sicherzustellen. Doch ergab sich wenigstens größenordnungsmäßig auch hier in allen Fällen die Strecke BH (Fig. 6) gleich der Strecke EJ.

Damit ist das Wesentliche der Erscheinungen auf den Verlauf der reinen Entlastungskurve $\sigma \to 0$, die ja am genauesten zu erhalten ist, zurückgeführt, nnd es handelte sich nun darum, die genaue Form der Entlastungskurven $\varepsilon = \varphi(t)$ bzw. $\dot{\varepsilon} = \dot{\varphi}(t)$ zu bestimmen.

c) Die Form der Rückflußkurven. Da es sich um eine asymptotische Annäherung an eine Gerade handelt, ist die nächstliegende Vermutung eine Exponentialfunktion:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\varepsilon} &= -\dot{\varepsilon}_0 e^{-\lambda t}, \\ \varepsilon &= s + \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\lambda} e^{-\lambda t}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Es zeigte sich jedoch, daß diese Vermutung in keinem Falle zutraf, sondern daß sich eine ganz charakteristische andere asymptotische Annäherung zeigte, die sich etwa so beschreiben läßt: Stellt man irgend ein kleines Stück der $\dot{\varepsilon} - t$-Kurve durch eine Exponentialfunktion mit passend

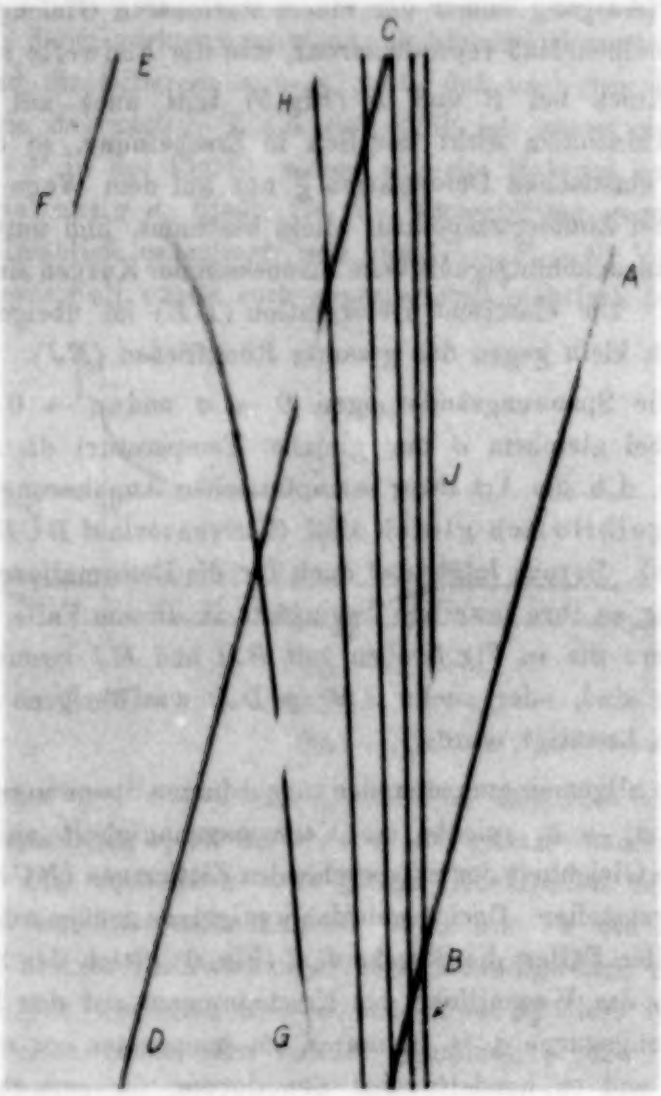


Fig. 7.

gewähltem Exponenten λ dar, so geschieht für jeden späteren Zeitpunkt die Annäherung des $\dot{\varepsilon}$ an Null langsamer, als es auf Grund des Abnahmeexponenten λ sein müßte. Die asymptotische Annäherung geht immer langsamer und langsamer, und daran liegt es auch, daß es so unverhältnismäßig lange dauert, bis die Rückfließgeschwindigkeit unter die Beobachtbarkeitsgrenze gesunken ist.

Die Fig. 7 zeigt ein typisches Resultat der photographischen Registrierung. Die ε-Achse liegt dabei wagerecht, die t-Achse senkrecht. Das Papier bewegte sich mit konstanter Geschwindigkeit nach oben, der die Deformation ε wiedergebende Lichtfleck beim Vorwärtsfließen von rechts nach links, beim Rückfließen von links nach rechts über das Papier. Man erkennt zunächst das Vorwärtsfließen mit der stationären Geschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_\infty$, dem die Linienstücke AB, CD und EF* entsprechen.

In F wurde die Belastung weggenommen. Das Rückfließen beginnt, erst sehr rasch, dann immer langsamer, von F nach G, und von H über weitere $4^1/_2$ Zylinderumdrehungen bis J. In J ist offensichtlich das Rückfließen noch nicht zu Ende; es ist hier nur die Aufnahme unterbrochen (bei vielen anderen Aufnahmen wurde der endgültige Ruhezustand erreicht).

Die Aufnahme der Fig. 7 wurde bei 50° C und 34 500 Dyn/cm² ursprünglicher Schubspannung gemacht. Das $\dot{\varepsilon}_\infty$ betrug 0,0057 $\sec^{-1}$. Man sieht auf der Aufnahme auf den ersten Blick, daß eine Exponentialkurve, die der anfänglichen Krümmung der Rückflußkurve angepaßt wäre, viel rascher ihren asymptotischen Endwert erreichen müßte. Man erkennt außerdem, daß die anfängliche Rückflußgeschwindigkeit (von dem hellen Stück abgesehen, das etwa dem momentanen Rückgang ξ entspricht), von derselben Größenordnung ist wie $\dot{\varepsilon}_\infty$.

Dies wurde bei allen Aufnahmen beobachtet, obwohl die dabei vorkommenden Werte von $\dot{\varepsilon}_\infty$ ein Intervall zwischen 0,0023 und 0,57 umfassen.

In Tabelle 4 sind als Beispiel die Resultate der Ausmessung der Aufnahme von Fig. 7 zusammengestellt, wobei in der letzten Spalte der jeweilige Abnahmeexponent λ (definiert durch $d\dot{\varepsilon} = -\lambda \dot{\varepsilon}\, dt$) aufgetragen ist.

Man erkennt hier mit großer Deutlichkeit die starke Abnahme des Abnahmeexponenten λ, der offensichtlich für große t einem festen Grenzwert zustrebt (in dieser Tabelle 0,017), welcher aber sehr viel (hier größenordnungsmäßig 100 mal) kleiner ist als das λ bei Beginn. Auch dieses Verhalten zeigt sich bei allen Kurven.

---

* Da das Papier zylinderförmig aufgerollt war, kommt jede Linie, die unten am Rande verschwindet, mit derselben Abszisse am oberen Rande wieder zum Vorschein; AB, CD, EF ist also zusammen eine Gerade, deren Neigung die Geschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_\infty$ angibt. Steile Neigung entspricht kleiner Geschwindigkeit und umgekehrt. Die hellen Unterbrechungen rühren von der Befestigung des Papiers her.

Tabelle 4.

Rückfließen bei 50° C, $\dot{\varepsilon}_\infty = 0{,}0057$,
bei Vorbelastung: $\sigma = 34\,500$. $\xi = 0{,}032$.

t sec	ε^*	$\dot{\varepsilon}$ sec^{-1}	λ sec^{-1}
0,00	0,0000	—	—
0,35	0,0113	$\approx 0{,}02$	$\approx 1{,}4$
1,15	0,022	0,0097	0,52
2,75	0,034	0,0057	0,19
4,75	0,045	0,0043	0,11
7,8	0,056	0,0027	0,087
12,6	0,068	0,0021	0,062
27,5	0,090	0,0011	0,031
49	0,107	0,000 60	0,022
70	0,118	0,000 42	0,018
92	0,126	0,000 29	0,017
113	0,131	0,000 19	0,017
∞	0,143	0	← (extrapoliert)

Die Extrapolation auf $t = \infty$ (graphisch aus der $\dot{\varepsilon} - \varepsilon$-Kurve), die vielleicht im Falle der Tabelle 4 etwas gewagt scheint, ist bei vielen anderen Kurven nicht erforderlich, die bis zum praktischen Verschwinden des Rückfließens weitergeführt sind. Als weitere charakteristische Zahl tritt hierbei das gesamte Zurückfließen ε_∞ (in Tabelle 4 $= 0{,}143$) auf.

d) Die Abhängigkeit der Kurvenform von Temperatur und ursprünglicher Spannung. Das Ergebnis des Vergleiches der bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Spannungen erhaltenen Zeitkurven ist zunächst qualitativ folgendes:

Die Annäherung an den asymptotischen Endwert erfolgt um so rascher, je höher die Temperatur ist, und zwar ist dieser Temperatureinfluß sehr stark. Die Spannung ist auf die Form der Kurven von geringem Einfluß.

Leider läßt sich diese allgemeine Beobachtung nicht quantitativ fassen, da die verschiedenen Kurven sich durch keine Maßstabsdehnung weder nach t noch nach ε bzw. $\dot{\varepsilon}$ in ihrem ganzen Verlauf zur Deckung bringen lassen.

Der Grenzwert λ_∞ des Abnahmeexponenten, in dem sich die geschilderte Tatsache auch ausdrücken müßte, ist sehr empfindlich gegen Störungen, und viel weniger gut reproduzierbar, als der übrige (grobe) Verlauf der Zeitkurven. Es läßt sich über ihn nur die ungefähre Angabe machen, daß λ_∞ für 70° etwa von der Größenordnung 0,5 bis 1, für 60°

* Das ε ist ohne ξ, d. h. als reine Fließdeformation gerechnet.

von der Größenordnung 0,1 und für 50° von der Größenordnung 0,01 bis 0,02 sec^{-1} ist, also jedenfalls stark mit zunehmender Temperatur steigt.

Eine gewisse Charakterisierung der Kurven wäre auch durch die Angabe der gesamten Rückflußdeformation ε_∞ und der Anfangsrückfluß-geschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ für verschiedene Spannungen und Temperaturen gegeben. ε_∞ läßt sich aus den meisten gemessenen Kurven entweder direkt oder durch Extrapolation entnehmen. $\dot{\varepsilon}_0$ dagegen ist nicht auswertbar, da gerade der allererste Anfangsverlauf der Kurven durch die „momentane" Deformation ξ mit ihrer etwaigen geringen Zeitverzögerung gestört, sowie auch wegen der durch das Abheben der Belastung entstehenden Unregelmäßigkeiten nicht zur Ausmessung geeignet ist.

An Stelle von $\dot{\varepsilon}_0$ soll als charakteristische Ordinate der $\dot{\varepsilon} - t$-Kurven diejenige gut auswertbare Fließgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}\left(\frac{1}{4}\right)$ verwendet werden, die vorhanden ist, nachdem das Material um $\frac{1}{4}\varepsilon_\infty$ zurückgeflossen ist.

Tabelle 5 stellt für 15 gut auswertbare Photogramme die Größen ε_∞ und $\dot{\varepsilon}\left(\frac{1}{4}\right)$ zusammen. In der fünften Spalte ist dann noch die dem jeweiligen Rückfließen vorausgehende stationäre Vorwärtsfließgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_\infty$, sowie in der sechsten Spalte das Verhältnis $\dot{\varepsilon}\left(\frac{1}{4}\right)/\dot{\varepsilon}_\infty$ angegeben.

Tabelle 5.

σ Dyn/cm²	ϑ^0	ε_∞	$\dot{\varepsilon}\left(\frac{1}{4}\right)$ sec^{-1}	$\dot{\varepsilon}_\infty$ sec^{-1}	$\dot{\varepsilon}\left(\frac{1}{4}\right)/\dot{\varepsilon}_\infty$
17 100	50	0,085	0,0038	$0{,}0023^5$	1,6
	60	0,089	0,017	$0{,}019^5$	$0{,}8^5$
	60	0,091	0,018	$0{,}022^5$	0,8
	60	0,088	0,011	$0{,}015^5$	0,7
	70	0,093	0,080	0,100	0,8
	80	0,086	0,24	0,57	0,4
34 500	50	0,165	0,0057	0,0060	$0{,}9^5$
	50	0,143	0,0055	0,0057	$0{,}9^5$
	55	0,150	0,014	$0{,}018^5$	$0{,}7^5$
	60	0,125	0,056	0,078	0,7
	60	0,141	0,042	0,062	0,7
	60	0,165	0,030	0,050	0,6
46 000	50	0,175	0,0069	0,0095	$0{,}7^5$
	55	0,177	0,017	$0{,}019^5$	$0{,}8^5$
	60	0,170	0,064	0,090	0,7

Was zunächst das gesamte Rückfließen anlangt, so ist aus Tabelle 5 ersichtlich, daß ε_∞ offenbar weitgehend **temperaturunabhängig** ist und nur mit steigendem σ (aber nicht proportional) steigt. Dies ist um

so bemerkenswerter, als alle sonstigen mit der Zeitkurve zusammenhängenden Größen eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigen.

Für die Größe der Rückflußgeschwindigkeit läßt sich aus der sechsten Spalte von Tabelle 5 sehen, daß das Verhältnis $\dot{\varepsilon}\,(\frac{1}{4})/\dot{\varepsilon}_\infty$ einen auffallenden Zug zur Konstanz sowohl gegenüber σ als ϑ zeigt, wobei zu berücksichtigen ist, daß dabei die Werte von $\dot{\varepsilon}_\infty$ im Verhältnis bis 1 : 200 verschieden sind. Dies entspricht der schon früher erwähnten Tatsache, daß die Größe der Rückflußgeschwindigkeit mit der dem Rückfließen vorangehenden stationären Fließgeschwindigkeit weitgehend parallel geht und in groben Zügen dieselbe Temperatur- und Spannungsabhängigkeit zeigt wie diese. Vermutlich wird man dieses Resultat von $\dot{\varepsilon}\,(\frac{1}{4})$ auch auf die nicht auswertbare Anfangsgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}_0$ verallgemeinern dürfen.

Theoretisches.

Die beschriebenen Versuche wurden u. a. mit dem Ziele unternommen, neben dem Viskositätskoeffizienten η, dem Reibungswiderstand gegen Fließdeformation, auch den Reibungswiderstand gegen die Änderung einer elastischen Deformation zu untersuchen. Das Vorhandensein eines solchen müßte sich ja in einer zeitlichen „Verschmierung" der momentanen elastischen Deformation ξ äußern. Nun ergaben aber die Versuche Zeitkurven, die keinesfalls auf das Konto eines Reibungswiderstandes gegen elastische Deformationsänderung gesetzt werden konnten, die vielmehr eindeutig als echte Nachwirkungserscheinung zu erkennen waren. Daneben konnte sehr wohl auch der gesuchte Effekt der zeitlichen Verschmierung der elastischen Deformation vorhanden sein (es ergeben sich dafür aus den Aufnahmen sogar gewisse Anhaltspunkte), aber jedenfalls so schwach ausgeprägt, daß er durch die viel stärkeren echten Nachwirkungserscheinungen hoffnungslos überdeckt wurde. Die Versuche erwiesen sich also zur Erreichung des ursprünglichen Zieles als ungeeignet, versprachen dagegen aussichtsreiche Aufschlüsse über die Nachwirkungserscheinungen.

Es ist nun von Interesse, die auf diesem Gebiet gewonnenen Ergebnisse mit den Erwartungen nach irgend einer Theorie zu vergleichen.

Theorien der elastischen Nachwirkung gibt es eine große Menge, angefangen von den grundlegenden Untersuchungen von Maxwell, Boltzmann u. a. über diesen Gegenstand. Diese Theorien beschäftigen sich aber meist damit, aus gewissen, a priori postulierten einfachen Gesetzen für gewisse typische Normalfälle das elastisch-plastische Verhalten eines

Stoffes bei komplizierteren Spannungsbedingungen rechnerisch abzuleiten.

Viel interessanter wäre aber das Verständnis zunächst einmal des allereinfachsten Falles — homogene Schubspannung — auf Grund unserer molekularkinetischen Vorstellungen. Auf diesem Gebiet liegt nun eine auf einer schematisierten Modellvorstellung aufgebaute Theorie von Prandtl* vor, die mir das Wesentliche der in den geschilderten Versuchen auftretenden Erscheinungen zu treffen scheint. Leider ist die mathematische Form dieser Theorie zwangsläufig so, daß sie zwar prinzipiell zu jeder gegebenen Zeitabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit die zugehörige Zeitabhängigkeit der Spannung zu berechnen gestattet — verschiedene Spezialfälle dieser Aufgabe werden von Prandtl durchgerechnet —, nicht aber umgekehrt zu einer gegebenen Zeitabhängigkeit der Spannung (speziell $\sigma = \text{const}$) die zugehörige Zeitabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit. In der vorliegenden Form läßt sich also die Theorie auf die bei konstanter Spannung ausgeführten Versuche nicht anwenden.

Eine von Prandtl skizzierte sukzessive Näherungslösung für die Berechnung der Zeitabhängigkeit der Fließgeschwindigkeit beschränkt sich auf den Fall, daß der größte Teil des Materials nur elastisch beansprucht ist und den wenigen, über die Elastizitätsgrenze beanspruchten Volumenelementen ihre Lage und Geschwindigkeit von der großen Menge der elastisch beanspruchten aufgezwungen wird. Die Voraussetzungen dieser Lösung sind also bei den zu vergleichenden Versuchen, wo ein starkes Fließen auftritt, ganz sicher nicht gegeben, so daß auch diese Lösung hier nicht in Frage kommt.

Um nun doch einen Vergleich meiner Versuchsergebnisse mit der Prandtlschen Theorie zu ermöglichen, habe ich eine Art Umkehrung der Theorie (Berechnung der Geschwindigkeit bei gegebener Spannung) wenigstens für den Grenzfall sehr kleiner Spannungen (und damit auch sehr kleiner Fließgeschwindigkeiten) durchgeführt, für den Prandtl schon die Proportionalität zwischen Spannung und stationärer Fließgeschwindigkeit gefunden hatte. Die im nächsten Abschnitt gezogenen Schlüsse gelten also streng nur in diesem Proportionalitätsgebiet, es wird sich aber zeigen, daß sie auch für die schon ziemlich außerhalb dieses Gebiets liegenden gemessenen Zeitkurven eine Reihe von charakteristischen Dingen qualitativ richtig wiedergeben.

---

* L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. u. Mech. 8, 85, 1928.

Die Umkehrung der Prandtlschen Theorie.

Die Grundgleichungen der Prandtlschen Theorie* lauten:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} + c(t)\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{1}{\tau}\left\{(1-\mu)\, e^{-\frac{U_2}{U_m}} - \mu e^{-\frac{U_1}{U_m}}\right\}^{**}, \tag{5}$$

$$P(t) = C\left\{\int_{-a}^{+a} \mu\, dx - a\right\}^{***}. \tag{6}$$

Darin ist $\mu(x,t)$ eine Dichtefunktion für die Verteilung der Moleküle über das Prandtlsche Modell (eine Koordinate x), $c(t)$ (bis auf einen konstanten Faktor) die zeitlich veränderliche Fließgeschwindigkeit (unser $\dot{\varepsilon}$), $P(t)$ (bis auf einen konstanten Faktor) die zeitlich veränderliche Schubspannung (unser σ). Ferner sind U_1 und U_2 gewisse modellmäßig gegebene Funktionen von x, $U_m \sim T$ die mittlere Wärmeenergie eines Moleküls und τ, C und a modellmäßig gegebene Konstanten.

Wie sofort zu sehen ist, läßt sich prinzipell aus (5) bei gegebenem $c(t)$ [und gegebener Anfangsverteilung $\mu_{t=0}(x)$] das $\mu(x,t)$ bestimmen und damit aus (6) das $P(t)$. Dagegen nicht umgekehrt aus einem gegebenen $P(t)$ das zugehörige $c(t)$.

Wir führen nun die von Prandtl angedeutete symmetrische Darstellung ein durch Substitution von m für μ nach:

$$\left.\begin{aligned} \mu &= \tfrac{1}{2}(1+m), \\ 1-\mu &= \tfrac{1}{2}(1-m). \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Dadurch werden die Gleichungen (5) und (6) zu

$$\frac{\partial m}{\partial t} + c(t)\frac{\partial m}{\partial x} = -\frac{1}{\tau}\left(e^{-\frac{U_1}{U_m}} - e^{-\frac{U_2}{U_m}}\right) - \frac{m}{\tau}\left(e^{-\frac{U_1}{U_m}} + e^{-\frac{U_2}{U_m}}\right), \tag{8}$$

$$P(t) = \frac{C}{2}\int_{-a}^{+a} m\, dx. \tag{9}$$

Nun verwenden wir die schon von Prandtl benutzten Näherungsausdrücke

$$\frac{U_1}{U_m} = \frac{A}{T} - \frac{B}{T}x,$$

$$\frac{U_2}{U_m} = \frac{A}{T} + \frac{B}{T}x,$$

---

* Wegen ihrer Ableitung muß auf die Originalarbeit, l. c., verwiesen werden.

** Gleichung (1) und (2) bei Prandtl.

*** Gleichung (9) bei Prandtl.

was mit der Forderung $\begin{cases} x = a \\ U_1 = 0 \end{cases}$ liefert:

$$\frac{U_1}{U_m} = \frac{A}{T}\left(1 - \frac{x}{a}\right),$$
$$\frac{U_2}{U_m} = \frac{A}{T}\left(1 + \frac{x}{a}\right),$$

und in (8) eingesetzt gibt:

$$\frac{\partial m}{\partial t} + c(t)\frac{\partial m}{\partial x} = -\frac{1}{\tau}e^{-\frac{A}{T}}\left\{\mathfrak{Sin}\frac{A}{aT}x + m\,\mathfrak{Cof}\frac{A}{aT}x\right\}$$

oder

$$\frac{\partial m}{\partial t} + c(t)\frac{\partial m}{\partial x} = -\alpha\{\mathfrak{Sin}\,\beta x + m\,\mathfrak{Cof}\,\beta x\}, \tag{10}$$

wenn wir die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\tau}e^{-\frac{A}{T}} &= \alpha, \\ \frac{A}{aT} &= \beta \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

einführen.

A ist dabei eine Molekularkonstante von der Dimension einer Temperatur. Es soll gleich hier hervorgehoben werden, daß bei den Versuchen mit Chatterton A die Größenordnung 2000^0 hat, so daß A/T selbst bei 80^0 C noch ungefähr 6 ist, also $e^{-\frac{A}{T}}$ sehr klein, $\mathfrak{Sin}\frac{A}{T} \approx \mathfrak{Cof}\frac{A}{T} \approx \frac{1}{2}e^{\frac{A}{T}}$ sehr groß ist.

Wir erhalten nun aus (10) sofort die Gleichgewichtsverteilung m_{00} des ausgeruhten Materials mit $\frac{\partial m}{\partial t} = 0$ und $c = 0$ zu

$$m_{00} = -\mathfrak{Tg}\,\beta x. \tag{12}$$

Beschränken wir uns weiterhin auf sehr kleine Fließgeschwindigkeiten c, so wird sich die (zeitlich veränderliche) Verteilung m nur sehr wenig von der Gleichgewichtsverteilung m_{00} des ausgeruhten Materials unterscheiden, und wir können die Näherungslösung ansetzen:

$$m = m_{00} + f(x,t), \tag{13}$$

wo $f \ll m_{00}$ ist.

Einsetzen von (13) in (10) liefert unter Vernachlässigung des quadratisch kleinen Gliedes mit $c\frac{\partial f}{\partial x}$ und mit Berücksichtigung von (12) die für alles Folgende grundlegende Differentialgleichung für f:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = c(t) \cdot \frac{\beta}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x} - \alpha f \mathfrak{Cof}\, \beta x. \tag{14}$$

Die Gleichung (9) geht über in:

$$P(t) = \frac{C}{2} \int_{-a}^{+a} f\, dx, \tag{15}$$

da

$$\int_{-a}^{+a} m_{00}\, dx = -\int_{-a}^{+a} \mathfrak{Tg}\, \beta x\, dx = 0$$

ist*.

Das Gleichungssystem [(14), (15)] ist linear in f, c und P (darin besteht gerade die Näherung). D. h., wenn f_1, c_1, P_1 eine Lösung ist, und f_2, c_2, P_2 eine andere Lösung, so ist auch $f_1 + f_2$, $c_1 + c_2$, $P_1 + P_2$ oder auch nf_1, nc_1, nP_1 eine Lösung. Dies bedeutet aber speziell für konstantes P Proportionalität sämtlicher c-Werte mit P, z. B. auch die Proportionalität des stationären Endwertes c_∞ mit P. Das Gleichungssystem [(14), (15)] umfaßt also, wie schon früher erwähnt, gerade dasjenige Gebiet der Erscheinungen, in dem Proportionalität von c und P herrscht.

Der Proportionalitätsfaktor von c_∞ und P, die stationäre Zähigkeit $\eta \sim \frac{P}{c_\infty}$, ist leicht zu erhalten. Setzt man in (14) $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ (stationärer Vorgang) und $c(t) = \text{const} = c_\infty$, so folgt

$$f = c_\infty \frac{\beta}{\alpha\, \mathfrak{Cof}^3 \beta x} \tag{16}$$

und

$$P = \frac{C}{2} c_\infty \cdot \frac{\beta}{\alpha} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^3 \beta x}. \tag{17}$$

Da außerhalb der Grenzen $-a$ bis $+a$ der $\mathfrak{Cof}\, \beta x$ sehr groß $\left(\text{wegen } \frac{A}{T} > 6;\ \text{siehe früher}\right)$ und damit der Integrand außerordentlich

* Was ja evident ist, da zum ausgeruhten Zustand m_{00} auch $P = 0$ gehören muß.

klein ist, darf man ohne großen Fehler von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren und erhält mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^3 \beta x} = \frac{\pi}{2\beta}$$

$$P = \frac{\pi}{4} \frac{C}{\alpha} c_\infty \tag{18}$$

und

$$\eta \sim \frac{1}{\alpha} \sim e^{\frac{A}{T}} \tag{19}$$

eine Beziehung, die übrigens schon von Prandtl abgeleitet wurde und in Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Gleichung (3) ist*.

Doch nun zur Zeitabhängigkeit! Aus der Linearität der Gleichungen (14) und (15) folgt sofort die früher erwähnte spiegelbildliche Gleichheit der $c-t$-Kurve für den Belastungswechsel $P_1 \to P_2$ einerseits und $P_2 \to P_1$ andererseits, jedesmal vorangegangenes stationäres Gleichgewicht vorausgesetzt.

Denn: Gehöre zur Belastungsänderung $0 \to (P_2 - P_1)$ die Lösung der Gleichungen (14) und (15) $c_\Delta(t)$ und $f_\Delta(x,t)$, so gehört zur Belastungsänderung $0 \to -(P_2 - P_1)$ die Lösung $-c_\Delta(t)$ und $-f_\Delta(x,t)$. Da nun die stationäre, zu P_1 gehörige Lösung $(f_1)_\infty(x)$; $(c_1)_\infty$ ist, wird nach dem Superpositionsprinzip der linearen Gleichungen die zum Belastungswechsel $P_1 \to P_2$ gehörige Lösung $(f_1)_\infty(x) + f_\Delta(x,t)$; $(c_1)_\infty + c_\Delta(t)$. Diese konvergiert nach genügend langer Zeit nach $(f_2)_\infty(x) = (f_1)_\infty(x) + (f_\Delta)_\infty(x)$ und $(c_2)_\infty = (c_1)_\infty + (c_\Delta)_\infty$. Um nun von P_2 wieder nach P_1 zu kommen, braucht man nur die Lösung für den Übergang $0 \to -(P_2 - P_1)$ zu addieren und erhält als Lösung, die zum Belastungswechsel $P_2 \to P_1$ gehört:

$$(f_2)_\infty(x) - f_\Delta(x,t) \quad \text{und} \quad (c_2)_\infty - c_\Delta(t),$$

was nach unendlich langer Zeit konvergiert nach

$$(f_1)_\infty(x) = (f_2)_\infty(x) - (f_\Delta)_\infty(x) \quad \text{und} \quad (c_1)_\infty = (c_2)_\infty - (c_\Delta)_\infty,$$

womit der ursprüngliche Zustand wieder erreicht ist. Dieselbe Zeitfunktion $c_\Delta(t)$ beschreibt also, nur mit umgekehrtem Vorzeichen, sowohl den Verlauf für $P_1 \to P_2$ als den für $P_2 \to P_1$.

In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, daß wegen (15) zu jeder diskontinuierlichen Belastungsänderung $P_1 \to P_2$ auch eine dis-

* Woraus sich auch die früher erwähnte Größenordnung von A zu ungefähr 2000^0 ergibt.

kontinuierliche Änderung von f gehört, die mit der momentanen elastischen Deformation ξ beim Belastungswechsel zusammenhängt, so daß das $(f_1)_\infty(x)$ nicht als Anfangsbedingung für die Zeitkurve $P_1 \to P_2$ verwendet werden darf. Dies stört zwar die Geltung des obigen Beweises nicht (da der diskontinuierliche Sprung in f natürlich auch umkehrbar ist), ist aber bei der Ausrechnung der Zeitkurve sehr wohl zu beachten.

Diese Ausrechnung wollen wir nun für den Fall $P_0 \to 0$ der plötzlichen vollkommenen Entlastung durchführen.

Das zu P_0 gehörige stationäre Gleichgewicht ist nach (16) mit der Verteilung

$$(m_0)_\infty = m_{00} + c_\infty \frac{\beta}{\alpha \mathfrak{Cof}^3 \beta x} \tag{20}$$

verknüpft. Diese Verteilung genügt der Bedingung

$$P_0 = \frac{C}{2} \int_{-a}^{+a} m \, dx,$$

wenn c_∞ nach (18) mit P_0 zusammenhängt.

Nun werde P_0 plötzlich auf 0 geändert. Die alte Verteilung $(m_0)_\infty$ genügt natürlich nicht der neuen Bedingung

$$0 = \frac{C}{2} \int_{-a}^{+a} m \, dx. \tag{21}$$

Es muß also eine diskontinuierliche Änderung in m eintreten, damit die Bedingung (21) erfüllt ist. Dies ist nur so möglich, daß das Material als Ganzes im Augenblick der Entlastung um die elastische Deformation $-\xi_0$ zurückgeht. Dadurch verschiebt sich sozusagen der x-Maßstab unter der Verteilung $(m_0)_\infty$ weg, und wir haben jetzt statt der Verteilung $(m_0)_\infty(x)$ die Verteilung $(m_0)_\infty(x + \xi_0)$. Da wir mit kleinem ξ_0 rechnen (Voraussetzung des kleinen P_0!), wird die neue Verteilung, die also jetzt nach dem elastischen Rückgang ξ_0 besteht:

$$(m_0)_\infty + \xi_0 \frac{\partial}{\partial x} (m_0)_\infty. \tag{22}$$

Dies ist nach (20), wenn wir das quadratisch kleine Glied mit $c_\infty \xi_0$ wieder weglassen und (12) mitbenutzen:

$$m_{00} + c_\infty \frac{\beta}{\alpha \mathfrak{Cof}^3 \beta x} - \xi_0 \frac{\beta}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x}$$

oder, da wir den Überschuß der Verteilung über m_{00} mit f bezeichnet haben:

$$f_0(x) = c_\infty \frac{\beta}{\alpha \mathfrak{Cof}^3 \beta x} - \xi_0 \frac{\beta}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x}. \tag{23}$$

Dies ist unsere Anfangsbedingung für das eigentliche Rückfließen. Daneben haben wir jetzt wegen $P = 0$ die ständige Bedingung

$$\int_{-a}^{+a} f\,dx = 0 \tag{24}$$

und haben, um den Rückflußvorgang zu bekommen, eine Lösung der Differentialgleichung (14) aufzustellen, die der Anfangsbedingung (23) und der Nebenbedingung (24) genügt.

Sofort ergibt sich die Größe von ξ_0 durch Einsetzen von (23) in (24):

$$\frac{2}{C} P_0 - \xi_0 \beta \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x} = 0^*,$$

oder, wenn wir wieder die Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x} = \frac{2}{\beta}$$

wird:

$$P_0 = C \xi_0. \tag{25}$$

Man erkennt jetzt auch, daß die früher eingeführte Konstante C die einfache Bedeutung des Schubmoduls hat.

Unsere durch (14) in Verbindung mit (23) und (24) jetzt eindeutig festgelegte Aufgabe ist nicht geschlossen lösbar, trotzdem die Gleichungen schon wesentlich einfacher geworden sind als (5) und (6).

Es möge daher zunächst die Form der Lösung an Hand einiger schematischer Kurven anschaulich gemacht werden (Fig. 8)**.

Die Kurve a zeigt unsere Verteilung f im stationären Endzustand des Vorwärtsfließens mit c_∞ nach Gleichung (20). Dieses f ist proportional mit $\frac{1}{\mathfrak{Cof}^3 \beta x}$.

$\int f\,dx$ ist positiv, entsprechend dem positionen P_0. Beim Übergang von P_0 auf Null vollzieht sich momentan der Übergang von der Ver-

* Die Integration über das erste Glied rechts in (23) liefert $\frac{2}{C} P_0$ wegen (17).

** Die Kurven der Fig. 8 machen keinen Anspruch auf Maßstäblichkeit.

teilung a auf die Verteilung b, indem entsprechend Gleichung (23) ein negatives, mit $\frac{1}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x}$ proportionales Glied hinzutritt, und zwar in solchem Maße, daß jetzt $\int f\,dx = 0$ wird, also die einfach schraffierten Flächenstücke gleich dem doppelt schraffierten. Da das negative Glied langsamer mit x abnimmt als das positive, liegt bei Kurve b der positive Teil in der Mitte, die negativen Teile außen. Die Verteilung b ist jetzt der Ausgangspunkt, auf den wir die Differentialgleichung (14) anwenden müssen.

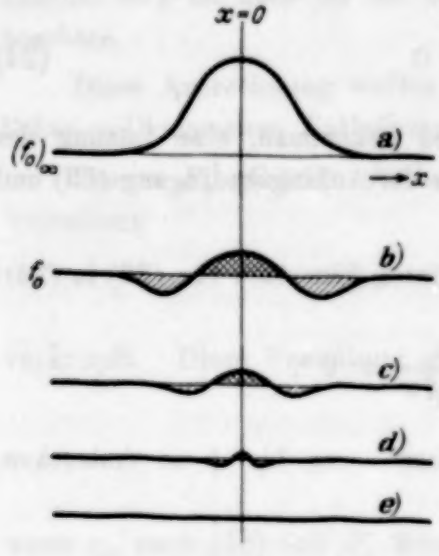


Fig. 8.

Deren Bedeutung ist sehr anschaulich: die zeitliche Änderung $\frac{\partial f}{\partial t}$ besteht aus zwei Teilen, deren erster bei positivem c eine Hebung, bei negativem c eine Senkung der ganzen $f - x$-Kurve bedeutet, und zwar wegen des Faktors $\frac{1}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x}$ in der Mitte stärker als außen, während der zweite eine exponentiell asymptotische Annäherung aller f-Werte an Null bedeutet, und zwar wegen des Faktors $\mathfrak{Cof}\,\beta x$ außen rascher als in der Mitte.

Wäre der zweite Teil allein vorhanden, so würden in unserer Kurve b unter Erhaltung der Schnittpunkte mit der x-Achse die äußeren, negativen Teile rascher verschwinden als der mittlere. Das $\int f\,dx$ würde also positiv werden. Damit es gemäß Bedingung (24) Null bleibt, muß gleichzeitig eine Senkung der ganzen Kurve durch das erste Glied erfolgen, also ein negatives c bestehen. Wir sehen so sehr anschaulich, warum auch nach erfolgtem elastischen Rückgang ($-\xi_0$) noch ein Rückfließen auftreten muß. Andererseits bedeutet eine Senkung der Kurve b ein nach Innenwandern der Schnittpunkte, so daß die zeitliche Entwicklung auf eine Kurve c führt. Für diese Form gilt aber qualitativ dasselbe wie oben. Wieder muß ein negatives c bestehen, aber offenbar wegen der kleineren Abmessungen der Kurve ein geringeres, und weiter wandern die Schnittpunkte nach innen. So kommen wir über das Stadium d nach unendlich langer Zeit zu der stationären Endverteilung e, bei der f überall gleich Null ist, und die dem ausgeruhten Material entspricht.

Die anschauliche Verfolgung der Vorgänge liefert also bereits als Hauptresultate: Es muß nach einem momentanen elastischen Rückgang ein Rückfließen auftreten, mit immer negativ bleibender, im Betrag abnehmender Geschwindigkeit, die unbegrenzt gegen Null geht. Sie zeigt aber auch, daß die Lösung nicht die vielleicht zunächst naheliegende Form $f = f_0 e^{-\lambda t}$ und $c = c_0 e^{-\lambda t}$ haben kann; denn dabei dürften die Schnittpunkte nicht wandern*. Sie gibt also schon eine Erklärung der experimentellen Tatsache, daß die Rückflußgeschwindigkeit nicht einfach exponentiell abnimmt. Endlich sei noch besonders auf die für nachher wichtige Tatsache hingewiesen, daß sich die $f - x$-Kurve mit ihren von Null merklich verschiedenen f-Werten auf ein immer kleineres Gebiet um $x = 0$ zusammenzieht.

Die mathematische Lösung unserer Aufgabe kann nun in Form einer sukzessiven Näherung in Angriff genommen werden. Wir suchen zunächst die Rückflußgeschwindigkeit c_0, die sich zu Anfang des Rückfließens ($t = 0$) ergibt.

Ganz allgemein gewinnen wir aus (14) durch Integration über x zwischen den Grenzen $-a$ und $+a$ mit Berücksichtigung von (24)

$$0 = c(t) \cdot \beta \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x} - \alpha \int_{-a}^{+a} f \mathfrak{Cof} \beta x \, dx$$

oder mit Auswertung des ersten Integrals (wieder zwischen $-\infty$ und $+\infty$)

$$c(t) = \frac{\alpha}{2} \int_{-a}^{+a} f \mathfrak{Cof} \beta x \, dx. \tag{26}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir sofort c_0, wenn wir für $f(x,t)$ das f_0 der Gleichung (23) einsetzen. So kommt

$$c_0 = c_\infty \frac{\beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}^2 \beta x} - \xi_0 \frac{\alpha \beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof} \beta x}.$$

Zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integriert, liefert das erste Integral $2/\beta$, das zweite π/β, so daß

$$c_0 = c_\infty - \frac{\pi}{2} \alpha \xi_0$$

* Es läßt sich auch leicht durch Einsetzen von $f = f_0 e^{-\lambda t}$ und $c = c_0 e^{-\lambda t}$ in (14), (23) und (24) zeigen, daß sich dadurch nicht alle drei Gleichungen gleichzeitig befriedigen lassen.

wird oder, da man aus (25) und (18)

$$\xi_0 = \frac{\pi}{4\alpha} c_\infty \tag{27}$$

erhält, schließlich

$$c_0 = -c_\infty \left(\frac{\pi^2}{8} - 1\right). \tag{28}$$

Damit ergibt sich tatsächlich die Anfangsrückflußgeschwindigkeit als immer der Vorwärtsfließgeschwindigkeit c_∞ entgegengesetzt und — für alle P_0 und T — diesem c_∞ proportional. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich hier allerdings zu 0,24, während das Experiment schon für $c(\frac{1}{4})$ ungefähr 0,8 $|c_\infty|$ liefert, für c_0 also einen Wert $> |c_\infty|$ vermuten läßt.

Wir gehen jetzt zur nächsten Näherung, zur Berechnung des Wertes $\frac{dc}{dt}$ für $t = 0$. Aus (26) erhalten wir

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\alpha}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{\partial f}{\partial t} \mathfrak{Cof}\, \beta x \, dx,$$

und wenn wir $\frac{\partial f}{\partial t}$ aus (14) einsetzen:

$$\frac{dc}{dt} = c \cdot \frac{\alpha\beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}\, \beta x} - \frac{\alpha^2}{2} \int_{-a}^{+a} f \mathfrak{Cof}^2 \beta x \, dx. \tag{29}$$

Hier setzen wir wieder für f den Wert f_0 von (23) ein und erhalten

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = c_0 \frac{\alpha\beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}\, \beta x} - c_\infty \frac{\alpha\beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}\, \beta x} + \xi_0 \frac{\alpha^2\beta}{2} \int_{-a}^{+a} dx$$

oder nach Auswertung der Integrale und Berücksichtigung von (27), (28) und (11)

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = \frac{\pi}{4\tau} e^{-\frac{A}{T}} \left(\frac{A}{T} - \frac{\pi^2}{4}\right) c_\infty. \tag{30}$$

Da in dem hier in Betracht kommenden Temperaturgebiet A/T etwa 6 oder mehr, also jedenfalls größer als $\pi^2/4$ ist, so ist $\left(\frac{dc}{dt}\right)_0$ positiv, d. h. der absolute Betrag von c nimmt ab.

Der Abnahmeexponent λ_0 für den Anfang des Rückfließens ergibt sich zu

$$\lambda_0 = \frac{\left(\frac{dc}{dt}\right)_0}{c_0} = -\frac{\pi}{4\tau} e^{-\frac{A}{T}} \frac{\frac{A}{T} - \frac{\pi^2}{4}}{\frac{\pi^2}{8} - 1}. \tag{31}$$

Dieser Abnahmeexponent ist also eine kompliziertere Funktion der Temperatur, in der aber die exponentielle Zunahme des $|\lambda_0|$ mit T gegenüber der im Zähler des Bruches auftretenden Abhängigkeit überwiegt. Wir erhalten also bei höherer Temperatur einen sehr viel rascheren Abfall der Rückflußgeschwindigkeit als bei tieferer.

Wir könnten nun durch Weiterdifferenzieren der Gleichung (29) und Einsetzen des jeweils vorher ermittelten Differentialquotienten sukzessive die Differentialquotienten $\left(\frac{d^2c}{dt^2}\right)_{t=0}$, $\left(\frac{d^3c}{dt^3}\right)_{t=0}$ usw. erhalten, und damit eine Reihenentwicklung für c:

$$c(t) = c_0 + \left(\frac{dc}{dt}\right)_0 t + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2c}{dt^2}\right)_0 t^2 + \cdots \tag{32}$$

Da aber c asymptotisch gegen Null geht, wird eine solche Reihe für große t schlecht konvergieren und keine wesentlichen weiteren Aufschlüsse über das Verhalten der Funktion $c(t)$ geben.

Es soll daher nur noch das $c(t)$ in der Grenze für sehr große t untersucht werden.

Ganz allgemein erhalten wir zunächst durch Division von (29) durch (26) für den Abnahmeexponenten λ zu einer beliebigen Zeit

$$\lambda = \frac{\frac{dc}{dt}}{c} = \frac{\alpha\beta}{2} \int_{-a}^{+a} \frac{dx}{\mathfrak{Cof}\,\beta x} - \alpha \frac{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}^2\,\beta x\,dx}{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}\,\beta x\,dx}$$

oder mit Auswertung des ersten Integrals

$$\lambda = \alpha \left\{ \frac{\pi}{2} - \frac{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}^2\,\beta x\,dx}{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}\,\beta x\,dx} \right\}. \tag{33}$$

Man überzeugt sich leicht, daß man durch Einsetzen von f_0 [nach (23)] für f hieraus wieder auf den Ausdruck (31) für λ_0 zurückkommt. Es soll

aber jetzt der Grenzwert λ_∞ für $t = \infty$ aus (33) bestimmt werden. Dazu benutzen wir die früher erwähnte Tatsache, daß für sehr großes t das f sich mit seinen merklich von Null verschiedenen Werten auf ein immer kleineres Gebiet um $x = 0$ zusammenzieht. In diesem Gebiet unterscheidet sich aber $\mathfrak{Cof}\,\beta x$ nur noch sehr wenig von 1, und es lassen sich die Reihen ansetzen:

$$\mathfrak{Cof}\,\beta x = 1 + \tfrac{1}{2}\beta^2 x^2 + \cdots,$$
$$\mathfrak{Cof}^2\,\beta x = 1 + \beta^2 x^2 + \cdots,$$

mit Vernachlässigung der höheren Glieder

Dies gibt, in die Integrale eingesetzt, wenn man noch berücksichtigt, daß immmer $\int_{-a}^{+a} f\,dx = 0$ ist:

$$\lim_{t=\infty} \frac{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}^2\,\beta x\,dx}{\int_{-a}^{+a} f\,\mathfrak{Cof}\,\beta x\,dx} = 2.$$

Wir erhalten damit aus (33) den Grenzwert, dem λ nach sehr langer Zeit zustrebt:

$$\lambda_\infty = -\frac{1}{\tau} e^{-\frac{A}{T}} \left(2 - \frac{\pi}{2}\right). \tag{34}$$

Ein Vergleich mit (31) zeigt, daß λ_∞ nahezu dieselbe Temperaturabhängigkeit hat wie λ_0. Während die Temperaturabhängigkeit von λ_0 (wegen des Gliedes A/T im Zähler des Bruches) etwas schwächer ist als $e^{-\frac{A}{T}}$, ist die von λ_∞ exakt $e^{-\frac{A}{T}}$. Für das Verhältnis von $\lambda_0 : \lambda_\infty$ erhält man

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_\infty} = \frac{\pi\left(\frac{A}{T} - \frac{\pi^2}{4}\right)}{\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)(\pi^2 - 8)}. \tag{35}$$

Dies gibt mit $\frac{A}{T} = 6$ rund den Wert 40, für tiefere Temperaturen entsprechend mehr, was mit dem experimentellen Ergebnis, daß der Abnahmeexponent im Laufe der Zeit um rund zwei Zehnerpotenzen fällt, wenigstens größenordnungsmäßig im Einklang steht.

Endlich können wir, wenigstens überschlagsweise, die Temperaturabhängigkeit des gesamten zurückgeflossenen Weges $s = \int_0^\infty c\,dt$ abschätzen. Wäre c eine reine Exponentialfunktion $c_0 e^{-\lambda t}$, so wäre

$$s \sim \frac{c_0}{\lambda}.$$

Nun hat aber λ_∞ genau dieselbe Temperaturabhängigkeit wie c_0, λ_0 fast dieselbe. Es wird also jedenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit des gesamten Rückfließens (verglichen mit der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des c_0 und λ) bestehen. Auch dies steht insofern in Übereinstimmung mit den Versuchen, als eine Temperaturabhängigkeit des gesamten Rückfließens (dort ε_∞) überhaupt innerhalb der Versuchsgenauigkeit nicht festzustellen war.

Es mögen nun die Punkte, in denen die Prandtlsche Theorie in der hier behandelten speziellen Form wesentliche Ergebnisse der Versuche wiedergibt, kurz zusammengestellt werden. Die Theorie vermag zu erklären:

1. Daß bei konstanter Schubspannung sich nach längerer Zeit eine stationäre Fließgeschwindigkeit einstellt.

2. Daß diese stationäre Fließgeschwindigkeit für kleine Schubspannungen der Spannung proportional ist.

3. Daß die stationäre Fließgeschwindigkeit eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur von der Form $c^{-\frac{A}{T}}$ hat*.

4. Daß bei Wegnehmen der Last nach einem momentanen, elastischen Rückgang noch ein weiteres Rückfließen eintritt.

5. Daß die Geschwindigkeit dieses Rückfließens dauernd abnimmt und mit der Zeit asymptotisch gegen Null geht.

6. Daß die asymptotische Annäherung der Fließgeschwindigkeit an den stationären Endwert bei plötzlicher Belastung, und die asymptotische Annäherung der Rückflußgeschwindigkeit an Null bei plötzlicher Entlastung spiegelbildlich gleich sind.

7. Daß die asymptotische Abnahme nicht einfach exponentiell mit der Zeit geht, und daß die Abnahmekurven für verschiedene Temperaturen nicht einmal streng ähnlich sind.

8. Daß die Anfangsrückflußgeschwindigkeit, genau wie die stationäre Vorwärtsfließgeschwindigkeit, in erster Näherung proportional mit der

* Punkt 1 bis 3 schon von Prandtl, l. c., behandelt.

vorher wirkenden Spannung ist und eine Temperaturabhängigkeit von der Form $e^{-\frac{A}{T}}$ hat.

9. Daß die Abnahme der Rückflußgeschwindigkeit außerordentlich stark von der Temperatur abhängt, und zwar so, daß bei hohen Temperaturen die asymptotische Angleichung viel rascher erfolgt als bei tiefen.

10. Daß die relative Abnahme der Rückflußgeschwindigkeit erst rasch, dann immer langsamer erfolgt, daß aber der Abnahmeexponent nach sehr langer Zeit einem konstanten Grenzwert zustrebt, welcher rund zwei Größenordnungen kleiner ist als der Anfangsabnahmeexponent.

11. Daß trotz des bei verschiedenen Temperaturen außerordentlich verschiedenen zeitlichen Verlaufes des Rückfließens die gesamte Rückflußdeformation nur eine unwesentliche Temperaturabhängigkeit zeigt.

Nicht wiederzugeben vermag die Theorie in dieser stark vereinfachten Form die genauen Zahlenfaktoren, wie z. B. das Verhältnis der Anfangsrückflußgeschwindigkeit und der stationären Vorwärtsfließgeschwindigkeit, sowie alle Abweichungen von der Proportionalität der Fließgeschwindigkeiten mit der Spannung. Letzteres ist klar, da die durchgeführte Spezialisierung der Theorie eine Näherung für kleine Spannungen und Fließgeschwindigkeiten darstellt.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 28. Juni 1929.

Die Winkelabhängigkeit des Photoeffekts an Glasplatten für parallel der Einfallsebene polarisiertes Licht.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **A. Wehnelt** und **G. Schmerwitz** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1929.)

Fällt geradlinig polarisiertes ultraviolettes Licht auf eine in einem geschlossenen Metallzylinder befindliche, geschwärzte Glasplatte, die um eine zur Schwingungsebene senkrechte Achse gedreht werden kann, so ist der Verlauf des Photostromes genau so, wie man ihn theoretisch erwarten soll. Der Strom steigt vom senkrechten Einfall mit wachsender Winkeldrehung an und erreicht ein Maximum bei dem Polarisationswinkel, bei dem das Licht vollkommen absorbiert wird. Nach Überschreitung des Maximums fällt er dann stark ab, da das Licht immer weniger absorbiert wird.

R. Reiger* hat zuerst durch einen Versuch nachgewiesen, daß auch Isolatoren genau wie Metalle einen Photoeffekt zeigen. Unter den von ihm untersuchten Isolatoren befanden sich unter anderen auch Glasplatten von verschiedener Herkunft und Dicke, an denen er den Photoeffekt gemessen hat.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, wie sich der Photoeffekt in Abhängigkeit vom Einfallswinkel verhält, wenn wir geradlinig polarisiertes, ultraviolettes Licht auf eine Glasplatte fallen lassen, die um eine Achse senkrecht zur Schwingungsebene gedreht wird. Über das reflektierte Licht sagt uns die Fresnelsche Gleichung

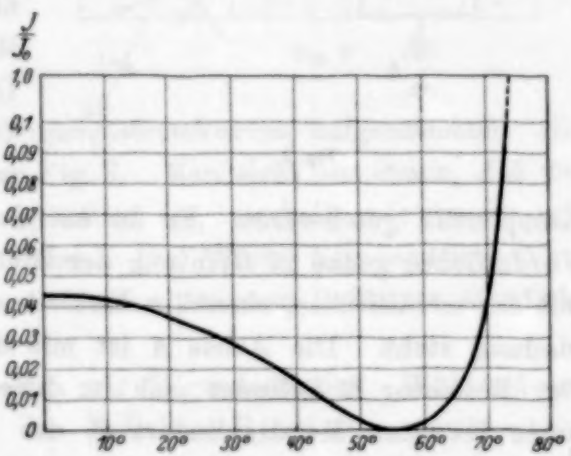


Fig. 1.

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\mathrm{tg}^2(\alpha - \beta)}{\mathrm{tg}^2(\alpha + \beta)},$$

wo J das reflektierte, J_0 das einfallende Licht, α den Einfalls- und β den Brechungswinkel bedeuten, aus, daß das reflektierte Licht den in der Fig. 1 dargestellten Verlauf hat. Der Photoeffekt muß nun bedingt sein

* R. Reiger, Habilitationsschrift Erlangen 1905; Sitzungsber. d. Phys.-Med. Soz. Erlangen **37**, 1, 1905; Ann. d. Phys. **17**, 935, 1905.

durch das absorbierte Licht. Er muß daher der Größe $1 - \frac{J}{J_0}$ proportional sein.

Wir haben nun diesen Versuch mit dem Frfolg angestellt, daß tatsächlich der Photoeffekt an Glas in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bei parallel zur Einfallsebene polarisiertem Lichte der Größe $1 - \frac{J}{J_0}$ proportional ist.

Versuchsanordnung. Fig. 2 zeigt schematisch die von uns benutzte Versuchsanordnung. *L* ist eine Kohlenbogenlampe von 3 bis 4 Amp., deren Licht durch eine senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzlinse *l* parallel gemacht ist. Das Licht fällt dann auf eine schwarze Spiegelglasplatte *Sp* unter dem Polarisationswinkel von 57° als Einfallswinkel und von hier auf den Glasspiegel *R* (der der Kürze halber künftig Reflektor *R* genannt werden soll). Dieser kann um die Achse *A* gedreht werden. Der Reflektor *R* besteht aus einem Deckglasplättchen von 0,13 mm Dicke und der Größe 18×18 mm² und ist auf der Rückseite mit Kampferruß geschwärzt. Er ist auf der Achse so befestigt, daß seine Vorderfläche genau in Richtung der Drehachse liegt, und seine Rückseite mit der metallischen, ebenfalls stark berußten Achse in gut leitender Verbindung steht. Die Achse *A* ist mit dem Elektrometer *E* verbunden. Der Reflektor *R* befindet sich im Innern eines allseits geschlossenen, innen berußten Metallzylinders *Z*, der nur die Achse (mit Bernstein isoliert) hindurchläßt, und einen zur Achse parallelen Schlitz von 5 mm Höhe und 1 mm Breite besitzt, durch den das Licht auf den Reflektor *R* fallen kann. Dem Zylinder *Z* wird die nötige positive Vorspannung durch eine Akkumulatorenbatterie *B* gegeben. Der Zylinder *Z* mit dem in ihm drehbaren Reflektor *R* befindet sich in einem Glasrohr mit seitlichem Ansatz zum Eintritt des ultravioletten Lichtes. Dieser Ansatz ist durch ein aufgekittetes Fenster aus einer planparallelen, geschliffenen Platte aus geschmolzenem Quarz von 2 mm Dicke abgeschlossen. Die Achse *A* kann durch einen Schliff gedreht werden. Die Winkel wurden mit einer Genauigkeit von 0,5° abgelesen. Das Elektrometer ist auf das sorgfältigste isoliert; sämtliche Zuleitungen liefen über Bernsteinisolation durch geerdete Messingröhren.

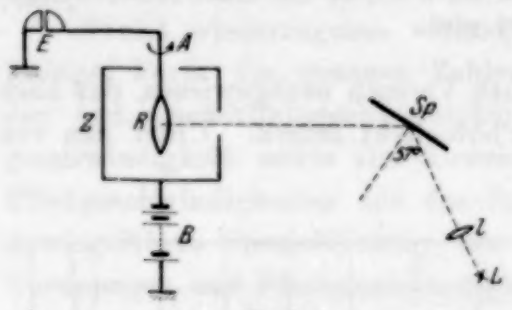


Fig. 2.

Das Rohr wurde mit einer Diffusionspumpe auf Drucke unter 10^{-6} mm Hg ausgepumpt und die Quecksilberdämpfe durch flüssige Luft ferngehalten.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers, die ständig geprüft wurde, beträgt $1{,}16 \cdot 10^{-4}$ Volt für 1 mm Ausschlag, seine Kapazität beträgt einschließlich der Zuleitungen und dem Apparat (Zylinder Z mit Reflektor R) $C = 600 \cdot 10^{-12}$ Farad.

Messungen und Ergebnisse. Da die zu beobachtenden Ströme außerordentlich schwach sind, werden sie durch die Aufladungszeiten des Elektrometers gemessen, dessen Kapazität und Voltempfindlichkeit bekannt (siehe oben) sind. Die Aufladung beruht nicht auf einer dielektrischen Polarisation des Isolators, denn der Ausschlag verschwand sofort, nachdem die Bogenlampe ausgeschaltet wurde. Im Falle einer Polarisation hätte sich nach Aufhebung der Erdung ein Auschlag und zwar in entgegengesetzter Richtung zeigen müssen.

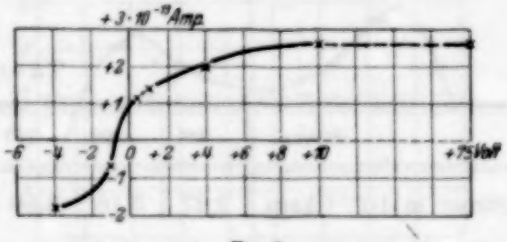


Fig. 3.

Zuerst haben wir einige Sättigungsstromkurven aufgenommen. Sie zeigen durchweg den Verlauf der Fig. 3. Man sieht aus ihnen, daß der Strom bei 10 Volt vollkommen gesättigt ist, weshalb wir immer mit dieser Vorspannung gearbeitet haben. Die Werte bei negativer Vorspannung erklären sich aus dem Auftreffen des vom Reflektor R reflektierten Lichtes auf den Zylinder.

Die Tabellen 1 bis 3 erhielten wir folgendermaßen: Während das Elektrometer geerdet ist, wird der Reflektor R auf den gewünschten Winkel eingestellt. Dann wurde die Bogenlampe auf die hier benutzte

Tabelle 1.

$-\alpha$ sind die Werte links vom senkrechten Einfall,
$+\alpha$ sind die Werte rechts vom senkrechten Einfall.

Winkel	-75^0	-70^0	-65^0	-60^0	-55^0	-50^0	-35^0	0^0
Strom in 10^{-13} Amp.	3,25	3,86	4,18	4,18	4,08	3,86	3,47	2,71

Winkel	$+35^0$	$+50^0$	$+56^0$	$+62^0$	$+65^0$	$+70^0$	$+75^0$	$+80^0$	$+85^0$
Strom in 10^{-13} Amp.	3,16	3,78	3,78	4,50	4,45	4,23	4,03	3,13	2,8

Tabelle 2.

Winkel	-85^0	-80^0	-75^0	-70^0	-67^0	-64^0	-60^0	-57^0	-54^0
Strom in 10^{-13} Amp.	1,12	1,74	2,28	3,11	3,48	3,67	3,87	3,91	4,0

Winkel	-50^0	-45^0	-40^0	-35^0	-30^0	0^0	$+30^0$	$+35^0$	$+40^0$
Strom in 10^{-13} Amp.	4,36	4,24	3,74	3,87	3,62	3,12	3,31	3,66	3,91

Winkel	$+45^0$	$+50^0$	$+55^0$	$+60^0$	$+65^0$	$+70^0$	$+75^0$	$+80^0$	$+85^0$
Strom in 10^{-13} Amp.	4,24	4,52	4,63	4,82	5,27	4,4	4,2	3,58	2,68

Tabelle 3.

Winkel	-85^0	-80^0	-75^0	-70^0	-65^0	-62^0	-60^0	-57^0	-54^0
Strom in 10^{-13} Amp.	2,67	3,16	3,66	4,08	4,45	4,4	4,7	4,57	4,32

Winkel	-50^0	-47^0	-44^0	-40^0	-20^0	0^0	$+20^0$	$+40^0$	$+45^0$
Strom in 10^{-13} Amp.	4,32	4,4	3,86	3,93	3,38	2,67	3,47	4,07	4,28

Winkel	$+47^0$	$+50^0$	$+54^0$	$+57^0$	$+62^0$	$+66^0$	$+70^0$	$+78^0$	$+80^0$
Strom in 10^{-13} Amp.	4,73	4,35	5,1	4,86	4,89	4,7	4,34	3,6	3,02

Stromstärke eingestellt, und hierauf wird die Erdung aufgehoben. Der Elektrometergang wird dann bis zu einem bestimmten Ausschlag gemessen. Die Zeiten verhalten sich dann umgekehrt wie die Stromstärken, und letztere werden aus den Daten des Elektrometers berechnet.

Die Fig. 4 bis 6 zeigen die nach den Tabellen 1 bis 3 gezeichneten Kurven. Wie man aus ihnen sieht, ergeben sie tatsächlich den vermuteten Effekt. Die Stromstärke steigt von dem Werte bei senkrechtem Einfall des Lichtes an bis zu einem Maximum, das in dem Augenblick erreicht ist, wo das Licht gerade unter dem Polarisationswinkel, also dem Winkel der stärksten Lichtabsorption einfällt. Nach Überschreitung des Polarisationswinkels sinkt die Stromstärke sehr schnell, da dann die Reflexion hier rasch zunimmt. Vergleiche hierzu Fig. 1. Die Meßgrenze, d. h. der Winkel, bis zu dem man den Reflektor drehen konnte, ohne daß

Licht an ihm vorbeifiel, betrug ungefähr 85°. Diese Grenze ergab sich aus der geometrischen Anordnung der Blenden und wurde auch direkt durch eine seitliche Öffnung mit dem Auge beobachtet.

Eine Frage, die noch zu erwähnen ist, ist die, ob die Leitung eine rein metallische ist. Dies ist aber nach R. Reiger der Fall. Auch das Vorhandensein der ausgeprägten Sättigungsströme (Fig. 3) weist darauf hin. Auch die naheliegende Vermutung, daß den Photoströmen durch einen hohen spezifischen Widerstand eine Grenze gesetzt ist, schien sich nicht bestätigen zu lassen, denn es gelang selbst bei Glimmer von der-

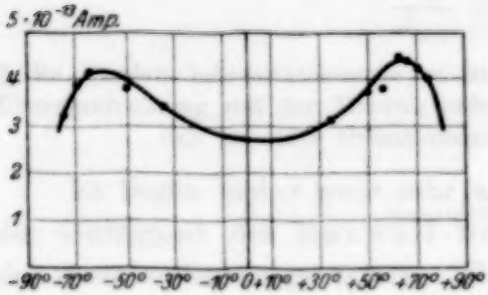


Fig. 4.

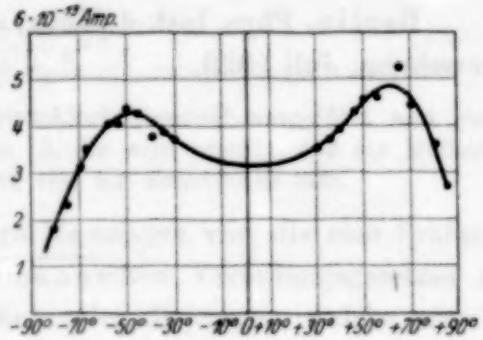


Fig. 5.

Fig. 6.

selben Dicke bei genügender Lichtintensität, Ströme von genau der gleichen Größenordnung zu erhalten. Auf diese Fragen und andere, z. B. wieweit äußerer und innerer Photoeffekt hier eine Rolle spielen, soll erst nach Wiederholung der Versuche mit verbesserten Hilfsmitteln eingegangen werden.

Des weiteren haben wir uns durch Einschaltung einer Glasplatte in den Strahlengang davon überzeugt, daß nur ultraviolettes Licht diesen Effekt hervorruft. Wir vermuten, daß das ultraviolette Licht in einem Gebiet zwischen 2000 und 2500 Å liegt. Hierbei ist die untere Grenze

durch die Quarzdurchlässigkeit festgelegt, die obere durch die langwellige Grenze der lichtelektrischen Wirkung. Streng genommen, hätte freilich monochromatisches Licht verwendet werden sollen wegen der Beziehung $n = \operatorname{tg} \varphi$. Aber bei nicht allzu großer Nähe an einer Absorptionsstelle entsprechen in einem großen Wellenlängenbereich den Änderungen des Brechungsindex Winkeländerungen von φ, die innerhalb der Meßunsicherheit bleiben. Die Übereinstimmung des photoelektrisch gemessenen Polarisationswinkels mit dem optisch für das äußerste sichtbare Violett zu ungefähr 57° bestimmten Winkel bestätigt rückwärts die obige Annahme über die Lage der wirksamen Wellenlängen.

Berlin, Phys. Inst. d. Univ., und Jena, Reichsanstalt für Erdbebenforschung, Juli 1929.

Prüfung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes durch Intensitätsmessungen im Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff.

Von **L. S. Ornstein** und **J. Rekveld** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1929.)

1. Es wird durch einen Gedankengang analog dem, welcher von Einstein zur Herleitung des Planckschen Gesetzes angewandt worden ist, gezeigt, daß für das Intensitätsverhältnis zwischen Stokesschen und Anti-Stokesschen Ramanlinien gilt:

$$\frac{J_S}{J_{AS}} = \frac{\nu - \nu_i}{\nu + \nu_i} e^{\frac{h\nu_i}{kT}}.$$

2. Es werden Intensitätsmessungen am Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt und gute Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. 3. Es wird gezeigt, daß die Methode sich zu einer Präzisionsmessung von h/k ausarbeiten läßt.

Es liegen bisher noch sehr wenige Messungen vor, die eine Prüfung der Gültigkeit des Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetzes in der Quantentheorie gestatten. Erwähnt seien diejenigen, welche mittels Absorptionsmessungen an Metalldämpfen oder Halogenen angestellt worden sind. Aber gerade der Ramaneffekt bietet eine Möglichkeit, eine quantitative Aussage durch Messungen des Intensitätsverhältnisses zwischen Stokesschen und Anti-Stokesschen Linien zu erhalten. Bereits erschienen einige qualitative Angaben von Raman und Krishnan* sowie von Dadieu und Kohlrausch**. In dieser Arbeit soll über eine quantitative Auswertung dieser Intensitätsfrage berichtet werden.

Es handelt sich dabei um folgendes Problem: Wenn Strahlung von der Frequenz ν ein Molekül, das in zwei Zuständen 1 und 2 mit den Energiewerten ε_1 bzw. ε_2 möglich ist, trifft, kann ein Ramaneffekt auftreten, und zwar so, daß die Frequenz ν um ν_i vermehrt oder vermindert wird, wobei $\nu_i = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{h}$ bedeutet, so daß es sich nun um die Frequenzen $\nu - \nu_i$ und $\nu + \nu_i$ handelt, entsprechend einer Stokesschen, Anti-Stokesschen Ramanlinie.

Es seien die Wahrscheinlichkeiten für die Zustände 1 und 2 bei einer Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$, welche in Quanten auszudrücken ist, um ein Quant zu ändern, B_{12} bzw. B_{21}, die Anzahl Moleküle N_1 bzw. N_2,

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 29; K. S. Krishnan, Nature **122**, 650, 1928.

** A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **30**, 390, 1929.

dann gilt für die Intensitäten der Ramanlinien von den Frequenzen $\nu - \nu_i$ und $\nu + \nu_i$

$$h(\nu - \nu_i)\varrho(\nu)N_1 B_{12} d\nu \quad \text{bzw.} \quad h(\nu + \nu_i)\varrho(\nu)N_2 B_{21} d\nu. \tag{1}$$

Ist die Energieverteilung entsprechend den Maxwell-Boltzmannschen Gesetzen, so hat man

$$N_1 = g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad \text{und} \quad N_2 = g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}},$$

so daß (1) die Form

$$h(\nu - \nu_i)\varrho(\nu)g_1 B_{12} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} d\nu \quad \text{bzw.} \quad h(\nu + \nu_i)\varrho(\nu)g_2 B_{21} e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} d\nu \tag{2}$$

annimmt.

Es handelt sich jetzt darum, Näheres über die Größen $g_1 B_{12}$ und $g_2 B_{21}$ zu finden. Hierzu wählen wir einen Gedankengang, welcher von Einstein zur Herleitung des Planckschen Gesetzes angewandt worden ist.

Wir denken uns also ein Strahlungsgleichgewicht, wobei die Anzahl Moleküle in den beiden Zuständen ist:

$$n_1 = g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad \text{bzw.} \quad n_2 = g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \tag{3}$$

und wobei für die Frequenz ν gilt:

$$\varrho(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{4}$$

wenn ϱ in Quanten ausgedrückt wird. Die Anzahl dieser Quanten ändert sich durch Stokessche und Anti-Stokessche Ramaneffekte, so daß die Frequenz ν in $\nu - \nu_i$ bzw. $\nu + \nu_i$ verwandelt wird, wobei ν_i wieder die Übergangsfrequenz bedeutet.

Es sei nun $B_{12}(\nu)$ die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang vom Zustand 1 zu 2, analog $B_{21}(\nu)$ für den Übergang von 2 zu 1. Es verschwinden dann aus der Frequenz ν die Anzahl Quanten

$$\varrho(\nu)\{B_{12}(\nu)n_1 + B_{21}(\nu)n_2\}. \tag{5}$$

Diese Verminderung wird im Gleichgewicht kompensiert werden müssen, und zwar geschieht dies durch Stokessche Linien, angeregt durch die auffallende Frequenz $\nu + \nu_i$, und Anti-Stokessche Linien, angeregt durch die auffallende Frequenz $\nu - \nu_i$ im Betrage von

$$\varrho(\nu + \nu_i)B_{12}(\nu + \nu_i).n_1 + \varrho(\nu - \nu_i)B_{21}(\nu - \nu_i).n_2. \tag{6}$$

---

* Wenn man das Plancksche Gesetz anwenden will, muß eine Verallgemeinerung, wie sie durch Einstein und Ehrenfest angegeben ist, angewandt werden.

Gleichsetzen von (5) und (6) liefert mit Rücksicht auf (4)

$$\begin{aligned} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}} \left\{ B_{12}(\nu) \cdot g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + B_{21}(\nu) \cdot g_2 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \right\} \\ = (\nu + \nu_i)^3 e^{-\frac{h(\nu+\nu_i)}{kT}} g_1 B_{12}(\nu + \nu_i) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \\ + (\nu - \nu_i)^3 e^{-\frac{h(\nu-\nu_i)}{kT}} g_2 B_{21}(\nu - \nu_i) \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \end{aligned}$$

oder einfacher

$$\begin{aligned} \nu^3 \{ g_2 B_{21}(\nu) + g_1 B_{12}(\nu) e^{\frac{h\nu_i}{kT}} \} = (\nu + \nu_i)^3 g_1 B_{12}(\nu + \nu_i) \\ + (\nu - \nu_i)^3 g_2 B_{21}(\nu - \nu_i) e^{\frac{h\nu_i}{kT}}. \end{aligned} \tag{7}$$

Nun sind B_{12} und B_{21} von der Temperatur unabhängig, und es folgen aus (7) die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \nu^3 g_2 B_{21}(\nu) &= (\nu + \nu_i)^3 g_1 B_{12}(\nu + \nu_i) \\ \text{und} \qquad \nu^3 g_1 B_{12}(\nu) &= (\nu - \nu_i)^3 g_2 B_{21}(\nu - \nu_i) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Diese Funktionalgleichung für B wird befriedigt durch die Ansätze

$$\nu^3 g_1 B_{12}(\nu) = \beta_i \quad \text{und} \quad (\nu - \nu_i)^3 g_2 B_{21}(\nu - \nu_i) = \beta_i,$$

wo β_i eine nur von ν_i abhängige Größe ist. Hieraus ergibt sich:

$$g_1 B_{12}(\nu) = \frac{\beta_i}{\nu^3} \quad \text{und} \quad g_2 B_{21}(\nu - \nu_i) = \frac{\beta_i}{(\nu - \nu_i)^3}. \tag{9}$$

Für den Resonanzfall folgt hieraus, wie es sein muß:

$$g_1 B_{12}(\nu) = g_2 B_{21}(\nu).$$

Die Formel für das Intensitätsverhältnis nimmt somit gemäß (2) und (9) folgende Form an:

$$\frac{J_S}{J_{AS}} = \frac{\nu - \nu_i}{\nu + \nu_i} e^{\frac{h\nu_i}{kT}},$$

wobei jetzt der Übergang von der Anzahl Prozesse auf Energiewerte gemacht worden ist.

Wir haben nun versucht, die Richtigkeit dieser Formel mittels Intensitätsmessungen an dem Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff zu prüfen. Diese Substanz eignet sich ganz besonders für den beabsichtigten Zweck, weil die Übergangsfrequenzen hier ziemlich klein sind, was zur Folge hat, daß relativ starke Anti-Stokessche Linien auftreten, so daß bei unseren Messungen $\frac{J_S}{J_{AS}}$ niemals größer als 12 war.

Die Erzeugung der Linien geschah nach der Woodschen Methode*, wobei die Quecksilber-Quarzlampe unmittelbar über dem Gefäß steht. Das äußere Gefäß diente zugleich als Thermostat, in dem Wasser aus einem großen Reservoir mittels einer Zentrifugalpumpe sehr schnell zirkulierte. Die kleine Temperaturdifferenz zwischen dem Reservoir, das auf konstanter Temperatur gehalten wurde, und dem Außengefäß wurde thermoelektrisch gemessen und als Korrektion in Rechnung gesetzt.

Das zerstreute Licht wurde durch ein im Innengefäß angeschmolzenes flaches Fenster beobachtet und mittels einer achromatischen Linse auf dem Spalt des Spektrographen abgebildet. Die Spektra wurden mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen (Typ E 1) aufgenommen, wobei sich für scharfe Aufnahmen notwendig erwies, die Zimmertemperatur auf ungefähr 1° konstant zu halten. Durch die große Dispersion dieses Instrumentes im betrachteten Gebiete, nämlich im Mittel 13 Å/mm von 4047 Å bis 4358 Å, verschwindet praktisch der für Intensitätsmessungen störende kontinuierliche Grund. Verwendet wurden bei den Aufnahmen die Ilford-Special-Rapid-Platten, welche sich für unseren Zweck als die empfindlichsten erwiesen.

Weiter wurden die Messungen in der im hiesigen Institute üblichen Weise mit Schwärzungsmarken (durch Spaltbreitevariation) ausgeführt und mit dem Mollschen Mikrophotometer photometriert. Die (korrigierten) beobachteten Temperaturen sind 274, 300, 312, 323,5 und 339,5° abs., während gemessen wurden die Intensitätsverhältnisse der von den Quecksilberlinien 4047 Å und 4358 Å angeregten Ramanlinien, und zwar diejenigen, welche Übergangsfrequenzen von 645, 936 und $1368 \cdot 10^{10}\,\mathrm{sec}^{-1}$ entsprechen, korrespondierend mit (nicht gemessenen) Ultrarotschwingungen bei 46,5 32,1 und 21,9 μ (vgl. hierzu z. B. die Angaben und Aufnahme von Wood**.

Tabelle 1 (4358 Å).

T (absolut)	274°	300°	312°	323,5°	339,5°	
$\nu_1 = 645 \cdot 10^{10}$	2,9	2,6	2,5	2,5	2,6	beob.
	3,1	2,8	2,65	2,55	2,45	ber.
$\nu_2 = 936 \cdot 10^{10}$	5,5	4,2	4,3	3,9	3,8	beob.
	5,1	4,4	4,15	3,95	3,7	ber.
$\nu_3 = 1368 \cdot 10^{10}$	12,0	9,7	—	8,1	7,0	beob.
	12,7	8,7	8,1	7,4	6,8	ber.

* R. W. Wood, Phil. Mag. **6**, 731, 1928.
** R. W. Wood, ebenda **6**, Pl. IX, 1928.

Die berechneten und beobachteten Intensitätsverhältnisse sind in der Tabelle 1 und 2 zusammengestellt, wobei als Wert von h/k der von Michel* bestimmte Wert, nämlich 0,476° sec angenommen wurde.

Tabelle 2 (4047 Å).

T (absolut)	274°	300°	312°	323,5°	339,5°	
$\nu_1 = 645 \cdot 10^{10}$	3,1	3,0	2,55	2,7	2,4	beob.
	3,1	2,8	2,65	2,55	2,45	ber.
$\nu_2 = 936 \cdot 10^{10}$	5,4	4,4	4,1	4,4	3,6	beob.
	5,1	4,4	4,15	3,95	3,7	ber.
$\nu_3 = 1368 \cdot 10^{10}$	11,9	9,0	—	7,4	7,0	beob.
	12,7	8,7	8,1	7,4	6,8	ber.

Es wurde weiter für jede der drei gemessenen Linien angesetzt $\ln \frac{J_S}{J_{AS}} = \alpha + \beta T^{-1}$, wobei sich für α Werte ergaben, die sehr wenig von Null abweichen, d. h., daß man innerhalb der Meßgenauigkeit $\ln \frac{J_S}{J_{AS}} = \frac{h\nu_i}{kT}$ (vgl. hierzu Fig. 1) erhält.

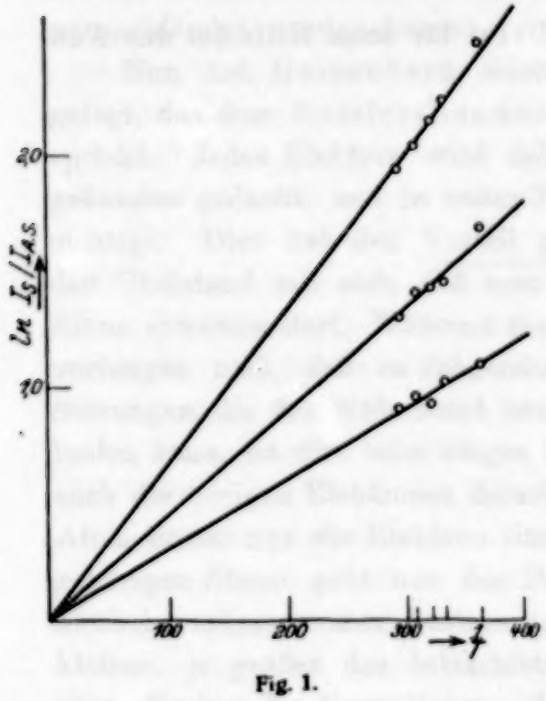


Fig. 1.

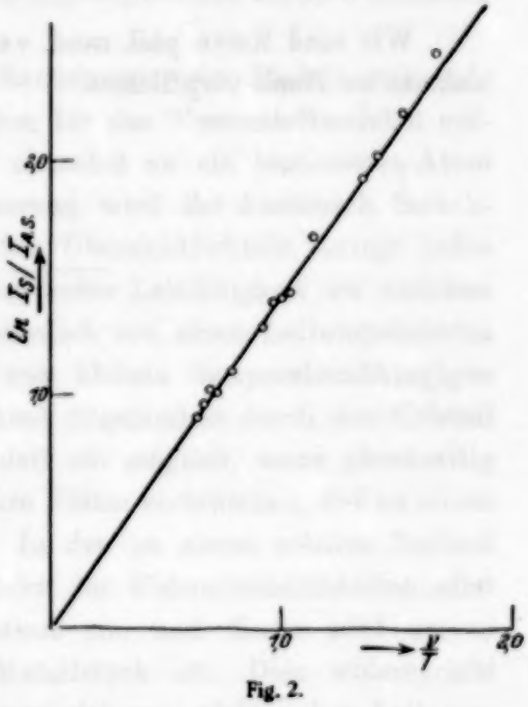


Fig. 2.

Dies steht also im Einklang mit der oben abgeleiteten Formel und gibt zugleich die Möglichkeit, die drei Serien von Intensitätsverhältnissen

* G. Michel, ZS. f. Phys. 9, 285, 1922.

in ein einheitliches Diagramm einzutragen. Das zeigt die Fig. 2, wo als Abszisse ν_l/T und als Ordinate $\ln \frac{J_S}{J_{AS}}$ gewählt sind.

Die in dieser Figur gezogene Linie entspricht dem aus unseren Messungen abgeleiteten Wert von h/k, welcher zu $0{,}479^0$ sec bestimmt wurde, mit einem mittleren Fehler von etwa 2 %.

Es ist ersichtlich, daß, wenn man die Versuchsreihe weiter ausdehnt und damit eine gesteigerte Genauigkeit erzielt, es möglich sein würde, mittels dieser ziemlich voraussetzungslosen Methode eine neue Bestimmung von h/k zu erhalten.

Im Hinblick auf die Diskrepanzen der Werte für die Loschmidtsche Zahl, die in allerjüngster Zeit beim Vergleich der absoluten Röntgenwellenlängen (Becklin, Compton) mit dem Millikanschen Werte aufgetreten sind, scheint uns diese Möglichkeit von besonderem Interesse zu sein. Diesbezügliche Messungen sind bereits in Vorbereitung.

Auch scheint es aussichtsvoll, den Ramaneffekt zur Bestimmung der Energieverteilung bei den Gitterschwingungen von Kristallen anzuwenden. Es werden auch derartige Messungen im hiesigen Institute vorgenommen.

Wir sind Herrn phil. cand. van Driel für seine Hilfe bei den Aufnahmen zu Dank verpflichtet.

Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit.

Von **F. Bloch** in Zürich.

(Eingegangen am 21. Juni 1929.)

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, den Ferromagnetismus auf die Leitungselektronen zurückzuführen. Für sein Eintreten ist dann u. a. deren Nullpunktsenergie wesentlich. Bei dieser Gelegenheit wird eine elementare Ableitung der Formeln für Energieschwerpunkt und Multiplizität der verschiedenen Termsysteme bei beliebiger Ausgangsbesetzung der Zellen angegeben.

In den kürzlich erschienenen Arbeiten von Dorfman, Jaanus und Kikoin* wird die Frage aufgeworfen, ob die Elektronen, die nach der Heisenbergschen** Theorie für den Ferromagnetismus verantwortlich sind, gleichzeitig die elektrische Leitung besorgen. Da am Curiepunkt, der durch magnetische Eigenschaften definiert ist, auch beim Thomsoneffekt Anomalien auftreten, und diese sicherlich von den Leitungselektronen herrühren, scheint man die Frage bejahen zu müssen. Dies liegt auch ohnedies nahe, da ja für beide Effekte die äußeren Elektronen der Atome eine Rolle spielen und die in abgeschlossenen Schalen sitzenden vernachlässigt werden können.

Nun hat Heisenberg seinen Rechnungen ein Modell zugrunde gelegt, das dem Heitler-Londonschen für das Wasserstoffmolekül entspricht. Jedes Elektron wird dabei zunächst an ein bestimmtes Atom gebunden gedacht, und in erster Näherung wird ihr Austausch berücksichtigt. Dies hat den Vorteil großer Übersichtlichkeit, bringt indes den Übelstand mit sich, daß man hier keine Leitfähigkeit im üblichen Sinne erwarten darf. Während man nämlich von einem Leitungselektron verlangen muß, daß es (abgesehen von kleinen temperaturabhängigen Störungen, die den Widerstand bewirken) ungehindert durch den Kristall laufen kann, ist dies beim obigen Modell nur möglich, wenn gleichzeitig auch die übrigen Elektronen derart ihre Plätze vertauschen, daß an einem Atom immer nur ein Elektron sitzt. In den zu einem solchen Zustand gehörigen Strom geht nun das Produkt der Wahrscheinlichkeiten aller hierbei vorkommenden Austauschprozesse ein, und dieses wird um so kleiner, je größer das betrachtete Metallstück ist. Dies widerspricht aber offenbar den Vorstellungen, die man sich vom elektrischen Leitungsvorgang macht.

* J. Dorfman und R. Jaanus, J. Dorfman und I. Kikoin, ZS. f. Phys. **54**, 277, 289, 1929.

** W. Heisenberg, ebenda **49**, 619, 1928.

Man kann nun leicht einsehen, daß die Heisenbergschen Überlegungen im wesentlichen erhalten bleiben, wenn man von einem Modell ausgeht, bei dem die elektrische Leitfähigkeit von Anfang an gewährleistet ist. Man denkt sich dabei zunächst jedes Elektron in einem bestimmten Translationszustand und berechnet in erster Näherung die Austauschenergien mit Hilfe der Eigenfunktionen, die dem Durchlaufen des Gitters entsprechen.

Ein solches Modell ist sicherlich das von Sommerfeld u. a. verwendete Gas der vollkommen freien Leitungselektronen. Wir wollen es den folgenden Rechnungen zugrunde legen, weil hier die normierten Eigenfunktionen die einfache Gestalt

$$\psi_{klm}(xyz) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{\frac{2\pi i}{L}(kx+ly+mz)} \tag{1}$$

haben. L ist dabei die Kantenlänge des würfelförmig gedachten Metallstücks, klm sind ganze Zahlen. Im allgemeinen wird sich allerdings der periodische Gitteraufbau dadurch bemerkbar machen, daß die obige Funktion noch mit einer Funktion u_{klm} multipliziert ist, die die Periodizität des Gitters hat und deren spezieller Bau von der Form der atomaren Kraftfelder abhängt*.

Wenn man nun die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen als Störung auffassen will, so geht man zweckmäßig nicht von einer Lösung aus, bei der sich jedes Elektron im Gesamtfeld der Metallionen bewegt, sondern von einer solchen, bei der die gewöhnliche Coulombsche Abschirmung der Ladungswolken der übrigen Elektronen schon mitberücksichtigt ist. Dies geschieht etwa, indem man zunächst nach einer Lösung sucht, die im Hartreeschen Sinne „self-consistent" ist. Wir wollen annehmen, daß die Eigenfunktion (1) eine solche sei, indem wir zunächst $u_{klm} = 1$ setzen und am Schluß noch kurz den trotz der Abschirmung übrigbleibenden Einfluß der Atomfelder besprechen.

Geht man nun von einer bestimmten, mit der Paulischen Ausschließungsregel (in einer Zelle höchstens zwei Elektronen) verträglichen Lösung aus, bei der z. B. das i-te Elektron im Zustand $(k_i l_i m_i)$ sei, so hat man bei der Berechnung der Energiewerte außer der ursprünglichen Energie

$$E_0 = \sum_i E_{k_i l_i m_i}, \tag{2}$$

$$E_{klm} = \frac{1}{2m}\left(\frac{h}{L}\right)^2 (k^2 + l^2 + m^2) \tag{3}$$

* Vgl. F. Bloch, ZS. f. Phys. 52, 555, 1928.

nur noch denjenigen elektrostatischen Anteil mit zu berücksichtigen, der von der Austauschwirkung herrührt, da der gewöhnliche Coulombsche Teil schon berücksichtigt ist.

Dabei haben wir als sehr wesentlich den Fall zu betrachten, bei dem im ungestörten System in einer Anzahl Zellen (klm) zwei Elektronen mit entgegengesetzt orientiertem Spin sitzen. Für diesen Fall sind von Delbrück* auf gruppentheoretischem Wege Multiplizität und Energieschwerpunkt der verschiedenen vorkommenden Termsysteme berechnet worden, letzterer jedoch nicht in geschlossener Form, da hierzu noch die Berechnung der Charaktere höherer Permutationsklassen nötig wäre.

Wir wollen hier auf elementarem Wege ohne Zuhilfenahme gruppentheoretischer Mittel diese uns interessierenden Größen herleiten. Dabei wollen wir auf die von Heisenberg gemachte Annahme einer Gaußschen Verteilung der Energiewerte und die Berechnung ihres mittleren Schwankungsquadrats verzichten, da schon der Energieschwerpunkt die wesentlichen Züge des Ferromagnetismus liefert. Immerhin ist zu bemerken, daß nach den Heisenbergschen Rechnungen die feinere Verteilung der Energiewerte von Bedeutung sein kann.

§ 1. Energieschwerpunkt und Multiplizität der vorkommenden Termsysteme. Wir betrachten einen Zustand des ungestörten Systems, bei dem die Zellen 1 bis d doppelt, die Zellen $d+1$ bis $d+2n$ einfach besetzt sind. Ist $2N$ die Zahl der vorhandenen Elektronen, so ist also $n = N - d$.

Multiplizität und Betrag $s\frac{h}{2\pi}$ des resultierenden Spinmoments der verschiedenen Termsysteme ändern sich beim Einschalten einer Wechselwirkung der Elektronen nicht, so daß wir sie aus dem System der ungekoppelten Elektronen berechnen können.

Nun läßt sich leicht die Anzahl $Z(m)$ der Zustände mit einer bestimmten Projektion $m\frac{h}{2\pi}$ des Spinmoments in einer festen Richtung angeben. Bei ihnen müssen nämlich von den $2n$ Elektronen der einfach besetzten Zellen $n+m$ in dieser Richtung (z. B. nach rechts), $n-m$ nach links orientiert sein.

Dies läßt sich, je nachdem, wie man die so orientierten Elektronen auf die ihnen zur Verfügung stehenden Zellen verteilt,

$$Z(m) = \binom{2n}{n+m} = \binom{2n}{n-m}\text{-mal} \qquad (4)$$

* M. Delbrück, ZS. f. Phys. **51**, 181, 1928.

erreichen, und es ist

$$|m_{\max}| = n.$$

Die Momente der Elektronen in doppelt besetzten Zellen kompensieren sich.

Bei den Zuständen mit vorgegebenen m kann offenbar s noch alle Werte annehmen, die der Bedingung

$$|m| \leqq s \leqq n$$

genügen. Sei die Zahl der Zustände mit vorgegebenem s und m gleich $f(s)$ (sie ist offenbar unabhängig von m, da die Zahl der Zustände für jede Orientierung des Vektors s dieselbe ist), so gilt also

$$Z(m) = \sum_{s=|m|}^{n} f(s),$$

und mithin für positive Werte von m

$$f(m) = Z(m) - Z(m+1).$$

Oder unter Benutzung von (4) und indem man m durch s ersetzt:

$$f(s) = \binom{2n}{n+s} - \binom{2n}{n+s+1} = \binom{2n}{n+s} \frac{2s+1}{n+s+1}. \tag{5}$$

Zur Berechnung des Energieschwerpunktes gehen wir von einer kürzlich von Slater* auf elementare Weise hergeleiteten Formel aus. Sie macht von dem Umstand Gebrauch, daß man die Eigenfunktion nullter Näherung eines Zustandes, bei dem die Spinorientierungen in bestimmter Weise auf die Zellen des Koordinatenraumes verteilt sind, direkt angeben könnte, wenn nicht die zu verschiedenen Verteilungen gehörigen Zustände miteinander entartet wären.

Sie könnte dann nämlich, um die einzige der Ausschließungsregel genügende antisymmetrische Form zu haben, in bekannter Weise in Form einer Determinante geschrieben werden, und der Mittelwert der störenden Wechselwirkungsenergie der Elektronen $\frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ wäre dann

$$E_1 = E_2 - \sum_{\text{Spin } r \,||\, \text{Spin } s} J_{rs}.$$

E_2 ist die Wechselwirkung der Ladungswolken; wir denken sie uns in der oben besprochenen Weise bereits in (3) aufgenommen und betrachten in der Folge nur die übrigbleibende Summe. Hier ist

$$J_{rs} = e^2 \int \frac{\psi_r(x_1)\,\psi_s(x_2)\,\overline{\psi_r(x_2)\,\psi_s(x_1)}}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

* J. C. Slater, Phys. Rev., im Erscheinen. Ich bin Herrn Slater für die Möglichkeit, das Manuskript früher sehen zu können, sowie für manche freundliche Unterredung zu Dank verpflichtet.

in bekannter Weise das Austauschintegral zwischen den Zellen r und s. Es hat in der Summe für jedes Spinvektorenpaar einmal genommen zu werden, das in den Zellen r, s parallel orientiert auftritt.

Wegen der oben besprochenen Entartung hat man aber in Wirklichkeit ein Säkularproblem zu lösen, dessen Matrix die Energien E_1 als Diagonalelemente enthält. Man weiß jedoch, daß die Summe aller seiner als Lösungen auftretenden Energiewerte gleich der Summe der Diagonalelemente ist, d. h. man erhält für die Summe der Energiestörungen erster Näherung aller Zustände mit gegebenem m, abgesehen von den Energien E_2,

$$F(m) = -\sum_{V} \sum_{\text{Sp. } r \,\|\, \text{Sp. } s} J_{rs}.$$

$\sum_{V}$ bedeutet dabei eine Summation über alle möglichen Verteilungen von $n+m$ nach rechts und $n-m$ nach links orientierten Spins über die $2n$ einfach besetzten Zellen.

Ein bestimmtes Austauschintegral J_{rs} hat also so oft genommen zu werden, wie es zu einem Spinvektor der Zelle r einen parallel orientierten in der Zelle s gibt.

Um diese Anzahl zu berechnen, hat man drei Fälle zu unterscheiden:

1. Zelle r und Zelle s sind doppelt besetzt. Hier finden sich bei jeder der $\binom{2n}{n+m}$ Verteilungen der Spins über die einfach besetzten Zellen in r und s zwei parallele Spinpaare, d. h. das Austauschintegral J_{rs} hat hier

$$2\binom{2n}{n+m}\text{-mal genommen zu werden.}$$

2. Zelle r doppelt, Zelle s einfach besetzt. Hier findet sich zu jeder Orientierung des Spinvektors der Zelle s ein paralleler Spin in der Zelle r, d. h. hier hat J_{rs} $\binom{2n}{n+m}$-mal genommen zu werden.

3. Zelle r und Zelle s einfach besetzt. Es kommt hier offenbar ebensooft vor, daß in r und s gleichzeitig nach rechts orientierte Spins auftreten, wie man die $n-m$ nach links orientierten Spins über die ihnen noch zur Verfügung stehenden $2n-2$ einfach besetzten Zellen verteilen kann, nämlich $\binom{2n-2}{n-m}$-mal. Und ebenso kommt es $\binom{2n-2}{n+m}$-mal vor, daß in r und s gleichzeitig nach links orientierte Spins auftreten. Also hat hier das Austauschintegral J_{rs} insgesamt

$$\binom{2n-2}{n-m} + \binom{2n-2}{n+m} = \binom{2n}{n+m}\frac{n^2+m^2-n}{n(2n-1)}\text{-mal genommen zu werden.}$$

Also gilt

$$-F(m) = 2\binom{2n}{m+n} \sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{d.}} J_{rs} + \binom{2n}{n+m} \sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs} + \binom{2n}{n+m} \frac{n^2+m^2-n}{n(2n-1)} \sum_{r\,\mathrm{e.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs},$$

wobei der Buchstabe d. bedeuten soll, daß die betreffende Zelle doppelt, e., daß sie einfach besetzt ist.

Sei $G(s)$ die Summe aller Energiestörungen der Zustände mit gegebenem s und m (die, solange kein äußeres Magnetfeld vorliegt, wieder unabhängig von m ist), so gilt offenbar wieder

$$F(m) = \sum_{s=|m|}^{n} G(s),$$

also

$$\begin{aligned} G(s) &= F(s) - F(s+1) \\ &= -\left[\binom{2n}{n+s} - \binom{2n}{n+s+1}\right]\left[2\sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{d.}} J_{rs} + \sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs}\right] \\ &\quad -\left[\binom{2n}{n+s}\frac{n^2+s^2-n}{n(2n-1)}\right. \\ &\quad \left. -\binom{2n}{n+s+1}\frac{n^2+(s+1)^2-n}{n(2n-1)}\right] \sum_{r\,\mathrm{e.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs}, \end{aligned}$$

und für den Energieschwerpunkt erhält man nach (5)

$$\begin{aligned} E(s) &= \frac{G(s)}{f(s)} \\ &= -2\sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{d.}} J_{rs} - \sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs} - \frac{n(n-2)+s(s+1)}{n(2n-1)} \sum_{r\,\mathrm{e.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs}. \end{aligned} \tag{6}$$

Liegen nur einfach besetzte Zellen vor, so bleibt nur das letzte Glied übrig, und man erhält die Schwerpunktsformel von Heitler*, wenn man die Gesamtzahl der Elektronen $N = 2n$ einführt.

§ 2. Austausch der Leitungselektronen. Der Energieschwerpunkt des Termsystems s hängt nach (6) davon ab, welche Zellen im ungestörten Zustand besetzt sind, und läßt sich im allgemeinen nicht explizite angeben. Wir wollen daher annehmen, daß bei einer Temperatur, die klein gegen die Entartungstemperatur des Elektronengases ist, die Austauschwirkung bei einem Ferromagnet dasselbe bewirkt wie ein äußeres Magnetfeld beim paramagnetischen Elektronengas: daß nämlich im klm-Raum innerhalb einer Kugelfläche vom Radius R_1 nur

* W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928.

doppelt besetzte, zwischen den Kugelflächen mit den Radien R_1 und $R_2 > R_1$ nur einfach besetzte Zellen vorkommen, und die Zellen außerhalb R_2 sämtlich unbesetzt sind.

D. h. es sei

$$\left.\begin{aligned} \frac{4\pi}{3} R_1^3 &= N - n, \\ \frac{4\pi}{3} R_2^3 &= N + n, \end{aligned}\right\}; \tag{7}$$

ferner ist für diese Besetzung das maximale magnetische Moment des Gases

$$M_{\max} = 2 n \mu, \quad \mu = \frac{e}{2 m c} \frac{h}{2\pi},$$

und unsere Aufgabe ist im wesentlichen, den wahrscheinlichsten Wert der Größe n zu bestimmen.

Zunächst berechnen wir die Austauschenergie, die zum Platzwechsel eines Elektrons in der Zelle k, l, m mit einem solchen in der Zelle $k' l' m'$ gehört; sie beträgt nach (1)

$$J_{klm,\, k'l'm'}$$

$$= e^2 \int \frac{\psi_{klm}(x_1 y_1 z_1)\, \psi_{k'l'm'}(x_2 y_2 z_2)\, \overline{\psi_{klm}(x_2 y_2 z_2)}\, \overline{\psi_{k'l'm'}(x_1 y_1 z_1)}}{r_{12}} d\tau_1\, d\tau_2,$$

$$= \frac{e^2}{L^6} \int \frac{e^{\frac{2\pi i}{L}[(k-k')(x_1-x_2)+(l-l')(y_1-y_2)+(m-m')(z_1-z_2)]}}{\sqrt{(x_1-x_2)^2+(y_1-y_2)^2+(z_1-z_2)^2}}\, dx_1 \ldots dy_2.$$

Führen wir

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= \xi, \quad x_1 + x_2 = \xi^*, \quad \sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2} = \varrho \text{ ein}, \\ y_1 - y_2 &= \eta, \quad y_1 + y_2 = \eta^*, \\ z_1 - z_2 &= \zeta, \quad z_1 + z_2 = \zeta^* \end{aligned}$$

und außerdem im $\xi\,\eta\,\zeta$-Raum Polarkoordinaten, derart, daß der Vektor $k - k'$, $l - l'$, $m - m'$ in die Richtung $\vartheta = 0$ weist, so wird mit

$$v = \sqrt{(k-k')^2 + (l-l')^2 + (m-m')^2} \tag{8}$$

$$J_{klm,\, k'l'm'} = \frac{e^2}{8 L^6} \int d\xi^*\, d\eta^*\, d\zeta^* \int \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} v \varrho \cos\vartheta}}{\varrho} \varrho^2\, d\varrho \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

$$= 2\pi \frac{e^2}{8 L^6} \int d\xi^*\, d\eta^*\, d\zeta^* \cdot \int_0^{\varrho_1} \frac{h}{\pi v} \sin\frac{2\pi v \varrho}{h}\, d\varrho.$$

Das letzte Integral hängt periodisch von ϱ_1 ab; um bis ins Unendliche integrieren zu können, mitteln wir über solche Zustände $k'l'm'$, bei denen die Größe (8) zwischen den Grenzen $v - \Delta v$ und $v + \Delta v$ liegt, wobei $\Delta v \ll v$ sei. Das liefert

$$J_{klm,\,k'l'm'} = \frac{e^2}{4v\Delta v L^4}\int d\xi^* d\eta^* d\zeta^* \int_0^\infty \sin\frac{2\pi v}{L}\varrho \sin\frac{2\pi\Delta v}{L}\varrho\frac{d\varrho}{\varrho}$$

$$= \frac{e^2}{16\pi v\Delta v L^4}\int d\xi^* d\eta^* d\zeta^* \cdot \lg\frac{v+\Delta v}{v-\Delta v}.$$

Integration über $\xi^*\eta^*\zeta^*$ liefert $8L^3$; entwickeln wir ferner den Logarithmus, indem wir höhere Glieder in $\Delta v/v$ vernachlässigen, so wird

$$J_{klm,\,k'l'm'} = \frac{e^2}{\pi v^2 L}. \tag{9}$$

Bei gegebenem n erhält man nun leicht den Energieschwerpunkt des Termsystems s. Wir schreiben zunächst (6), indem wir nur die höchsten Potenzen von n und s beibehalten, in der Form

$$E(s) = -2\sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{d.}} J_{rs} - \sum_{r\,\mathrm{d.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs} - \sum_{r\,\mathrm{e.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs} + \frac{n^2-s^2}{2n^2}\sum_{r\,\mathrm{e.},\,s\,\mathrm{e.}} J_{rs}$$

$$= -\sum{}^1 J_{klm,\,k'l'm'} - \sum{}^2 J_{klm,\,k'l'm'} + \frac{n^2-s^2}{2n^2}\sum{}^3 J_{klm,\,k'l'm'}. \tag{10}$$

Dabei ist in $\sum^1$ und $\sum^2$ über alle Zustandspaare der Kugel vom Radius R_1 bzw. R_2, in $\sum^3$ über die der Schale zwischen diesen beiden Kugeln zu summieren.

Die Summation im klm-Raum ersetzen wir durch eine Integration über das Volumenelement $d\sigma$. Dann ist

$$\sum{}^1 J_{klm,\,k'l'm'} = \frac{e^2}{\pi L}\frac{1}{2}\iint_{\text{Kugel 1}}\frac{d\sigma_1\, d\sigma_2}{v^2},$$

wo v nach (8) den Abstand der beiden Volumenelemente $d\sigma_1$ und $d\sigma_2$ bedeutet. Das Integral läßt sich leicht auswerten und liefert

$$\left.\begin{aligned}
&\sum{}^1 = \frac{2\pi e^2}{L}R_1^4 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{4/3}\frac{2\pi e^2}{L}(N+n)^{4/3}.\\
&\text{Ebenso ist}\\
&\sum{}^2 = \frac{2\pi e^2}{L}R_2^4 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{4/3}\frac{2\pi e^2}{L}(N-n)^{4/3},\\
&\text{und ferner findet man}\\
&\sum{}^3 = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{4/3}\frac{\pi e^2}{L}\Big\{[(N+n)^{2/3}-(N-n)^{2/3}]^2\lg\frac{(N+n)^{1/3}+(N-n)^{1/3}}{(N+n)^{1/3}-(N-n)^{1/3}}\\
&\qquad\qquad + 4n[(N+n)^{1/3}-(N-n)^{1/3}]\Big\}.
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Aus (10) und (11) erhält man nun völlig analog wie bei Heisenberg [l. c. Formel (22)] bei gegebenem n den wahrscheinlichsten Wert m_0' von m (und damit auch von s: $s_0' = |m_0'|$):

$$m_0' = n \operatorname{Tg} \frac{2H\mu + J_0 \frac{m_0'}{n}}{2kT}. \tag{12}$$

Dabei ist von den Gliedern abgesehen, die von der Mitberücksichtigung des mittleren Schwankungsquadrats der Energiewerte herrühren, und ferner ist gesetzt:

$$J_0 = J_0(n) = \frac{1}{n} \sum^3.$$

Den wahrscheinlichsten Wert n_0 von n findet man dann, indem man nach (10) und (2) die Energien $E(s_0', n)$ berechnet, die beim Werte $s_0' = |m_0|$ zu einem gegebenen n gehören, und dasjenige $n = n_0$ setzt, bei dem $f(s_0', n)\, e^{-\frac{E(s_0', n)}{kT}}$ den größten Wert hat [vgl. (5)]. Man erhält dann den wahrscheinlichsten Wert m_0 von m aus

$$m_0 = n_0 \operatorname{Tg} \frac{2H\mu + J_0 \frac{m_0}{n_0}}{2kT}. \tag{12a}$$

Die strenge Berechnung von n_0 kann wegen der transzendenten Ausdrücke für m_0' und $\sum^3$ wohl nur auf graphischem Wege erfolgen. Wir haben sie nicht durchgeführt, möchten aber bemerken, daß auf diese Weise sehr wohl ein Gang von n_0 mit der Temperatur denkbar ist, wie er von Dorfman und Kikoin (l. c.) gefordert wird.

Dagegen lassen sich die Verhältnisse am absoluten Nullpunkt leicht überblicken. Wenn nämlich $J_0 > 0$, wie es für den Ferromagnetismus notwendig ist, und was wir im folgenden annehmen wollen, so ist hier nach (12) $m_0' = n$ zu setzen, d. h. in den einfach besetzten Zellen stehen sämtliche Spins parallel. Dann verschwindet aber in (10) der vor dem letzten Summenzeichen stehende Faktor, und es ist einfach

$$E(n) = -\sum^1 - \sum^2.$$

Dazu kommt noch die nach (2) und (3) zu berechnende Energie, die schon ohne Wechselwirkung der Elektronen da war:

$$E_0(n) = \frac{4\pi}{5} \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{L}\right)^2 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{5/3} [(N+n)^{5/3} + (N-n)^{5/3}] \tag{13}$$

und mithin nach (11) und (13)

$$E(n) = \frac{4\pi}{5}\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{L}\right)^2\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{5/3}\{(N+n)^{5/3}+(N-n)^{5/3}\} - \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{4/3}\frac{2\pi e}{L}\{(N+n)^{4/3}+(N-n)^{4/3}\}. \quad (14)$$

Da unter den hier betrachteten Zuständen höchster Multiplizität jeder das Gewicht 1 hat, erhält man den wahrscheinlichsten Wert von n, indem man das Minimum der Funktion (14) sucht.

Dieses liegt bei $n = 0$ oder $n = N$, je nachdem, ob

$$\frac{2}{5}\frac{2^{5/3}-2}{2^{4/3}-2}\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{a}\right)^2\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \gtrless \frac{e^2}{a}. \quad (15)$$

Dabei ist $a = \frac{h}{(2N)^{1/3}}$ für den Fall eines Elektrons pro Atom gleich der Gitterkonstanten.

Man sieht, daß es hier eine für den Ferromagnetismus notwendige Bedingung ist, daß die rechts stehende elektrostatische Energie gegen die links stehende von der Größenordnung der Nullpunktsenergie überwiegt. Setzt man für e, m und h ihre Werte ein, so folgt aus (15) als notwendig für den Ferromagnetismus

$$a > 0{,}9\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{e}\right)^2 \cong 0{,}6\,.\,10^{-7}\,\text{cm}. \quad (16)$$

Dies ist z. B. für die Alkalien niemals erfüllt, und diese sind ja auch nicht ferromagnetisch.

Die Bedingung (16) ist natürlich nicht hinreichend für den Ferromagnetismus, da, wie Heisenberg gezeigt hat, für sein Eintreten auch die Verteilung der Energiewerte innerhalb eines Termsystems maßgebend ist. Das Vorzeichen der Austauschintegrale ist in unserem Modell immer positiv, aber man sieht, daß trotzdem das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie der Elektronen den Ferromagnetismus unmöglich machen kann.

Man wird die Bedingung (16) keineswegs als bindend ansehen dürfen, da wir in unserem Modell den Einfluß der Atome auf die Elektronen ganz vernachlässigt haben. Verwendet man statt (1) zur Berechnung der Austauschintegrale Eigenfunktionen der Form

$$\psi_{klm}(x\,y\,z) = e^{\frac{2\pi i}{L}(kx+ly+mz)}u_{klm}(x\,y\,z),$$

so wird das Ergebnis wesentlich von der Form der gitterperiodischen Funktion u_{klm} abhängen. Durch Rechnungen, ähnlich denen, die wir zur

Herleitung von (9) benötigten, kann man nämlich zeigen, daß man in den Austauschintegralen über den Abstand der beiden Elektronen von 0 bis ∞ integrieren darf, d. h. daß der Hauptanteil nur von denjenigen Stellen im Konfigurationsraum herrührt, wo die beiden Elektronen nahe beieinander sind, insbesondere, wo sie sich am selben Atom befinden. Dann kann aber die Funktion u_{klm} bewirken, daß das Austauschintegral negativ wird und dadurch die Möglichkeit für den Ferromagnetismus stark verkleinern. — Andererseits haben wir früher* gezeigt, daß ein periodisches Potentialfeld die Nullpunktsenergie der Elektronen verkleinern kann, so daß unter Umständen eine der Bedingung (15) analoge erfüllt sein wird.

Jedenfalls sieht man, daß zum Entscheid der Frage, ob ein Metall ferromagnetisch ist, wesentlich auch die Frage der Nullpunktsenergie eine Rolle spielt, ferner, daß dieselben Elektronen, die für die elektrische Leitung verantwortlich sind, auch zum Ferromagnetismus Anlaß geben können.

Zürich, Phys. Institut der E. T. H., 10. Juni 1929.

* l. c.

Die Abhängigkeit der Größe des Brennfleckes an der Antikathode der Röntgenröhre von der Stromstärke.

Von M. A. Rewutzka in Kiew.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Juli 1929.)

Einleitung.

Indem sie die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Stromstärke untersuchten, konnten Nasledow und Scharawsky* eine Abweichung von der linearen Gesetzmäßigkeit beobachten. Als eine der möglichen Ursachen dieser Erscheinung könnte eine Größenzunahme des Brennfleckes bei zunehmender Stromstärke in der Röhre in Betracht gezogen werden. Das Verschwommenwerden des Fleckes könnte dadurch bedingt sein, daß bei größeren Stromstärken in der Röhre die Dichte der Elektronen im Kathodenbündel zunimmt, und also auch die elektrostatischen Abstoßungskräfte größer werden. Es ist klar, daß bei höheren Spannungen und also bei größeren Elektronengeschwindigkeiten eine geringere Verschwommenheit des Brennfleckes zu erwarten ist. Bei höheren Spannungen sollte der Effekt geringer sein. Indem er die Größe der Brennflecke bei den Stromstärken von 2, 4 und 6 mA verglich, konnte Behnken** keine Änderungen in Größe und Aussehen der Flecke feststellen. — Die Untersuchung von Nasledow und Scharawsky ergab bedeutende Abweichungen von der linearen Gesetzmäßigkeit bei größeren Stromstärken. — Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die Frage nach den Größenänderungen der Brennflecke bei wechselnder Stromstärke unter denselben Bedingungen und an denselben Röhren zu studieren, mit welchen die genannten Autoren gearbeitet haben.

Meßmethode und Apparatur.

Der Brennfleck an der Antikathode der Röntgenröhre wurde mittels einer Kamera mit kleiner Öffnung photographiert (konische Öffnung, Durchmesser des engsten Teiles ungefähr 0,1 mm); der Abstand der Öffnung von der Antikathode und der Platte betrug 13 cm. Die Kassette mit der Platte befand sich an einem besonderen kleinen Gestell und konnte in einer zum Zentralstrahl senkrechten Ebene bei gleichbleibendem

* D. Nasledow und P. Scharawsky, ZS. f. Phys. **41**, 155, 1927; **42**, 870, 1927.
** H. Behnken, ebenda **3**, 51, 1920.

Abstand von der Antikathode verschoben werden. Im Laufe dieser Untersuchung wurden ausschließlich Flecke verglichen, die an derselben Platte ohne Änderung der Anordnung aufgenommen waren. Die Exposition wurde für 2 mA so gewählt, daß man die schärfsten Konturen des Fleckes erhielt, für andere Stromstärken wurde sie nach dem Bunsenschen Gesetz bestimmt. Die Fig. 1 stellt eine Aufnahme der Flecke für Cu bei $v = 50\,\text{kV}$ und $i = 2, 4, 6, 8, 10$ und $12\,\text{mA}$ dar.

Zur Messung der Oberflächen der auf einer Platte abgebildeten Brennflecke mußten diese zunächst im gleichen Verhältnis vergrößert werden. Zu diesem Zwecke wurden zwei Methoden erprobt: erstens eine

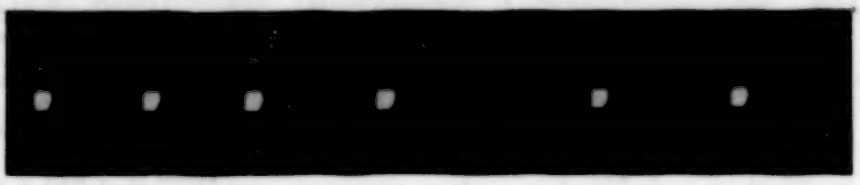


Fig. 1. Cu 50 kV.

photographische und zweitens eine projektive. Da die zweite Methode genauere Resultate ergab, werden im folgenden nur die Ergebnisse dieser Methode angeführt.

Die Fleckenbildungen auf derselben Platte wurden eine nach der anderen auf dieselbe Stelle des Schirms projiziert und die Konturen der Projektionen mit der Hand umrissen. Um eine möglichst große Genauigkeit zu erreichen, wurde ein jeder Fleck 5- bis 15mal auf diese Weise abgebildet. Dann wurden die Oberflächen aller Zeichnungen mittels eines Amslerschen Planimeters nicht weniger als je dreimal gemessen; es wurden nur solche Oberflächen untereinander verglichen, die bei gleichgebliebener Stellung des Projektionsapparats, d. h. bei gleicher Vergrößerung abgebildet waren. In einzelnen Versuchsserien war die Vergrößerung eine verschiedene und schwankte zwischen 26 und 33.

Als Stromquelle diente ein Transformator mit Elektronenventil als Gleichrichter. Die Stromstärke in der sekundären Kette wurde mittels eines Milliamperemeters der Firma Siemens & Halske gemessen, das mit einem Normalinstrument geeicht worden war. Die Spannung an den Elektroden der Röhre maß ich mittels einer Kugelfunkenstrecke mit Kugeln von 12,5 cm Durchmesser, die Berechnung erfolgte nach den Tabellen des American Institute of Electrical Engineers*. Es kamen

* P. Günter, Tabellen zur Röntgenspektralanalyse 1924, S. 52.

Elektronenröhren der Firma Müller vom Typus „Media“ mit Antikathoden aus erstens Cu, zweitens Mo und drittens Pd mit Wasserkühlung zur Anwendung.

Meßresultate.

Die Tabelle 1 enthält Meßresultate an den vergrößerten Abbildungen der Brennflecke an Cu-, Mo- und Pd-Antikathoden, bei der Spannung $v = 50\,\text{kV}$; s_2, s_6 und s_{12} bedeuten entsprechend die Oberflächen der Flecke bei $i = 2{,}6$ und $12\,\text{mA}$ in willkürlichen Einheiten; es werden arithmetische Mittelwerte mit mittleren Fehlern des Mittelwertes angegeben.

Tabelle 1.

Antikathode	s_2	s_6	s_{12}	s_6/s_2	Mittelwert von s_6/s_2	s_{12}/s_2	Mittelwert von s_{12}/s_6
Cu	597	609	621	1,020	$1{,}024 \pm 0{,}005$	1,040	$1{,}049 \pm 0{,}007$
Cu	603	621	638	1,029		1,058	
Mo	437	—	447	—	—	1,023	$1{,}030 \pm 0{,}005$
Mo	452	—	468	—	—	1,037	
Pd	436	—	452	—	—	1,037	$1{,}037 \pm 0{,}007$

Man erkennt, daß s mit steigendem i zunimmt, und daß die Oberflächenzunahme Δs größer ist als der mittlere Fehler.

Wenn die Zunahme von s die Folge einer Beugung der Elektronenbahnen ist, so wäre bei steigendem v, wie schon erwähnt, eine Abnahme der Δs bei gleichbleibender Zunahme der Stromstärke Δi zu erwarten. Es wurden deswegen die Oberflächen der Brennflecke an der Cu-Antikathode bei 25, 30 und 40 kV Spannung gemessen. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

kV	s_2	s_{12}	s_{12}/s_2	Mittelwert von s_{12}/s_2
25	417	440	1,057	$1{,}063 \pm 0{,}006$
25	391	418	1,070	
30	423	452	1,068	$1{,}062 \pm 0{,}006$
30	417	440	1,056	
40	418	439	1,049	$1{,}054 \pm 0{,}005$
40	401	424	1,058	

Schluß.

Die Ergebnisse der ausgeführten Messungen zeigen mit großer Deutlichkeit, daß eine Änderung der Oberflächen der Brennflecke an der Antikathode bei Zunahme der Stromstärke von 2 bis 12 mA tatsächlich statt-

findet, und zwar in dem Sinne, wie es auf Grund theoretischer Erwägungen zu erwarten war. Diese Änderung ist aber unbedeutend und reicht nicht aus, um die von Nasledow und Scharawsky beobachtete Abweichung von der linearen Abhängigkeit zwischen der Intensität der Röntgenspektrallinien und der Stromstärke zu erklären.

Zum Schluß gestatte ich mir, Herrn Prof. Dr. W. R. Roché und Herrn D. N. Nasledow meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das Interesse an dieser Arbeit und dem Direktor des Röntgeninstituts in Kiew, Herrn S. P. Teslenko, für die Möglichkeit die Arbeit auszuführen.

Kiew, Röntgenphys. Laboratorium d. Staatsröntgeninst., Mai 1929.

Über die Synthese von Elementen. III.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929.)

In einer früheren Arbeit wurde ein Mechanismus des Kernaufbaues aus Protonen betrachtet, wobei als Ursache dieses Aufbaues die Emission von Energie bei großer Annäherung eines Elektrons an ein Proton angenommen wurde. Nun wird hier gezeigt, daß derselbe Mechanismus auch beim Aufbau der Kerne aus α-Teilchen gültig bleiben kann.

Im zweiten Teile dieser Arbeit* ist gezeigt worden, daß die Energie, welche zur Vereinigung von Protonen und Elektronen zu einem komplizierteren Atomkern nötig ist, in kinetischer Form durch den Rückstoß bei der Emission eines kurzwelligen Energiequants durch das System Proton + Elektron erhalten werden kann. Dabei ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den Experimentalergebnissen von Aston**.

Hier muß aber betont werden, daß der Aufbau der Kerne direkt aus Protonen nur bei den leichteren Atomarten wahrscheinlich ist. Außerdem kann man auch aus formalen Gründen nicht zulassen, daß alle Atomkerne, bis zu den höchsten Atomnummern, in der beschriebenen Weise aufgebaut sind. Es muß nämlich bei der Annäherung eines Protons und eines Elektrons der Massenverlust durch Energieausstrahlung jedenfalls kleiner sein als die gesamte Masse des Protons und Elektrons. Es ist aber bekannt**, daß für Elemente mit Atomnummern, welche größer als 120 sind, der gesamte Massendefekt die Masse eines Protons beträchtlich übersteigt. Außerdem gibt es noch eine größere Anzahl Tatsachen ganz anderer Art, welche auf den Aufbau der schwereren Atomkerne aus α-Teilchen deuten***.

Es ist somit von Bedeutung, die Frage zu stellen, ob sich die Kernsynthese aus α-Teilchen nicht ebenso wie aus Protonen vollziehen kann. In der Untersuchung dieser Frage besteht das Ziel dieser Mitteilung.

Im zweiten Teil dieser Arbeit ist der relative Massenverlust jedes Protons bei der Bildung des Heliumkerns aus Protonen gleich

$$\Delta H = 0{,}0062$$

berechnet worden.

---

* ZS. f. Phys. **54**, 724, 1929.

** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **115**, 487, 1927.

*** Vgl. William D. Harris, ZS. f. Phys. **50**, 97, 1928; Guido Beck, ebenda **47**, 407; **50**, 548, 1928; Hans Pettersen, ebenda **48**, 799, 1928.

Dagegen ist der entsprechende Experimentalwert von Aston gleich

$$\Delta H = 0{,}0072.$$

Außerdem muß man bemerken, daß dieser Wert auch sehr weit entfernt ist von demjenigen, welchen man bei Interpolation nach der Experimentalkurve erhalten würde. Somit fällt dieser Wert aus der Reihe anderer heraus. Dabei ist der relative Massendefekt besonders groß, was im Einklang mit der großen Festigkeit der α-Teilchen steht. Alles Gesagte erlaubt die Annahme zu machen, daß nach der Bildung des α-Teilchens eine gewisse Verdichtung des Teilchens stattfinden kann, welche mit der Emission von Energie verbunden sein muß. Die emittierte Energie kann dabei verschiedene Werte haben. Falls sie klein ist, wird sich keine weitere Kernsynthese vollziehen, und man wird Heliumkerne erhalten, welche einen Massendefekt aufweisen, der größer ist als bei den Nachbaratomen. Anderenfalls erhält man neue Atomkerne. Dabei kann man sich die verschiedensten Kombinationen vorstellen, in welchen Protone und α-Teilchen vereinigt werden können. Da bisher hierüber noch nichts bekannt ist, werden wir nur solchen Fall betrachten, daß allein α-Teilchen ins Spiel treten.

Analog den Betrachtungen im zweiten Teil dieser Arbeit kann für den Fall der Kernsynthese aus Heliumkernen geschrieben werden:

$$4 H v = \Delta m c, \tag{1}$$

$$\frac{4 H v^2}{2} = U \tag{2}$$

und

$$U = \frac{4 e^2}{y} + \frac{8 e^2}{y} + \cdots = \frac{\left[\left(\frac{Z}{2}\right)^2 - \frac{Z}{2}\right] \cdot (2e)^2}{2 y}. \tag{3}$$

Hier ist: H die Protonenmasse ($4H$ die Masse des Heliumkerns); v die Geschwindigkeit, welche das emittierende System durch Rückstoß erhält; Δm der Massenverlust durch Energieausstrahlung; U die Energie, welche zur Kernsynthese nötig ist; Z die Atomnummer ($Z/2$ die Zahl der α-Teilchen im Atomkern); e die Elementarladung ($2e$ die Ladung des α-Teilchens); y die Entfernung, auf welche sich die α-Teilchen nähern müssen, damit eine Vereinigung entstehen kann.

Aus den Formeln (1) und (2) erhält man

$$U = \frac{(\Delta m)^2 c^2}{8 H}. \tag{4}$$

Diese Formel ist nicht exakt. Hier ist nicht der Massenverlust durch Ausstrahlung und die Änderung der Masse als Funktion der Geschwindigkeit in Betracht gezogen. Der exakte Ausdruck würde folgende Form haben:

$$U = \frac{\left(4H - \Delta m - \frac{U}{c^2}\right)c^2}{2\left(\frac{\left(4H - \Delta m - \frac{U}{c^2}\right)^2}{\Delta m^2} + 1\right)\sqrt{1 - \frac{1}{\frac{\left(4H - \Delta m - \frac{U}{c^2}\right)^2}{\Delta m^2} + 1}}}. \quad (5)$$

Eine entsprechende Durchrechnung zeigt, daß die Ergebnisse nach Formel (4) in den weiter vorkommenden Fällen einen Fehler gegen Formel (5) jedenfalls kleiner als 15 % bedingen. Da aber die Rechnung viel einfacher nach Formel (4) und die Genauigkeit von U kaum besonders groß ist, wird weiter immer die Formel (4) benutzt.

Aus den Formeln (3) und (4) erhält man

$$\Delta H_1 = \frac{\Delta m}{N} = \frac{2e}{c}\sqrt{\frac{2}{Hy}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{Z^2}{2} - Z}}{N}$$

oder

$$\Delta H_1 = \varPsi \frac{\sqrt{\frac{Z^2}{2} - Z}}{N}, \quad (6)$$

wobei N die Zahl der Protonen im Kern bedeutet. Nimmt man an, daß

$$y = 3 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$

ist, so erhält man

$$\varPsi = 0{,}0196.$$

Der gesamte Massendefekt jedes Protons ist dabei

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2, \quad (7)$$

wo ΔH_2 einen entsprechenden Massenverlust für den Heliumkern bedeutet. Dieser Verlust muß jedenfalls kleiner als der Experimentalwert 0,0072 sein, da hier gemäß dem früher Gesagten nur die erste Energieemission berücksichtigt werden kann. Nach den Formeln des zweiten Teiles dieser Arbeit kann geschrieben werden:

$$\Delta H_2 = \frac{e}{c}\sqrt{\frac{1}{Hx}} \cdot \frac{\sqrt{Z^2 - Z}}{N}. \quad (8)$$

Nimmt man an, daß hier die Entfernung x, auf welche die Protonen sich nähern müssen, um in den Kern aufgenommen zu werden, gleich $4 \cdot 10^{-12}$ cm ist*, so erhält man

$$\Delta H_2 = 0{,}0022.$$

Hier muß man jedenfalls bemerken, daß x etwas größer ist, als es in dem zweiten Teil angenommen wurde. Doch ist dieser Wert als eine effektive Größe zu betrachten und kann von Fall zu Fall sich etwas ändern.

Aus (6) und (7) erhält man schließlich

$$\Delta H = 0{,}0196 \frac{\sqrt{\frac{Z^2}{2} - Z}}{N} + 0{,}0022. \qquad (9)$$

Tabelle 1.

Z	Element	ΔH nach Formel (9)	ΔH nach Aston	Z	Element	ΔH nach Formel (9)	ΔH nach Aston
4	Be	0,0066	—	50	Sn	0,0079	—
6	C	0,0079	0,0075	52	Te	0,0077	—
8	O	0,0082	0,0078	54	X	0,0079	0,0085
10	Ne	0,0080	0,0078	56	Ba	0,0076	—
12	Mg	0,0085	—	58	Ce	0,0078	—
14	Si	0,0086	—	60	Nd	0,0079	—
16	S	0,0087	—	62	Sm	0,0078	—
18	A	0,0081	0,0085	64	Gd	0,0078	—
20	Ca	0,0088	—	66	Dy	0,0078	—
22	Ti	0,0083	—	68	Er	0,0077	—
24	Cr	0,0084	—	70	Yb	0,0077	—
26	Fe	0,0084	—	72	Ha	0,0077	—
28	Ni	0,0086	—	74	W	0,0077	—
30	Zn	0,0085	—	76	Os	0,0076	—
32	Ge	0,0082	—	78	Pt	0,0076	—
34	Se	0,0079	—	80	Hg	0,0077	0,0077
36	Kr	0,0083	0,0086	82	Pb	0,0076	—
38	Sr	0,0081	—	84	Po	0,0077	—
40	Zr	0,0081	—	86	Em	0,0075	—
42	Mo	0,0081	—	88	Ra	0,0075	—
44	Ru	0,0081	—	90	Th	0,0075	—
46	Pd	0,0080	—	92	U	0,0077	—
48	Cd	0,0080	—				

In der Tabelle 1 sind die Werte von ΔH für Elemente mit geraden Atomnummern, die aus Helium aufgebaut sein können**, zusammengestellt.

* Da magnetische Anziehungskräfte hier nicht berücksichtigt werden, ist es zulässig, den Wert von x etwas größer zu nehmen als den Experimentalwert, welcher kleiner als $3 \cdot 10^{-12}$ cm sein muß.

** Dabei können sich noch einige Neutronen im Kern befinden, welche ohne Energieaufwand in den Kern eindringen können.

Diese Werte sind nach Gleichung (9) erhalten. Sie können mit den Experimentalergebnissen von Aston verglichen werden. Es ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung, wie es besonders klar in Fig. 1 zu sehen ist. Hier muß noch folgendes hervorgehoben werden. Bei dem Heliumaufbau der Elemente ist der größte mögliche Wert von Δm gleich $2H$. Dabei werden zwei Protonen durch zwei Elektronen im α-Teilchen neutralisiert und die frei gewordene Energie in Form von Quanten emittiert.

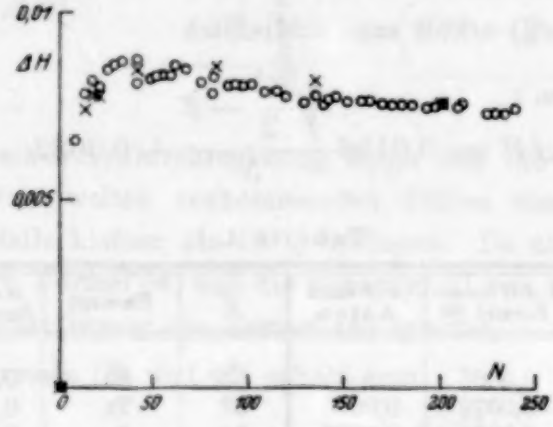


Fig. 1.
○ nach Formel (9). × nach Aston.

Diese obere Grenze von Δm gibt auch eine Grenze für die Zahl N der Protonen im Kern, welcher dabei in beschriebener Weise entstehen kann. Es kann annähernd festgestellt werden, daß

$$N < 240$$

sein muß. Das entspricht gerade der in Wirklichkeit vorhandenen oberen Grenze für die Zahl der Protonen in einem Atomkern.

Im Heliumkern sind vier Protonen mit zwei Elektronen verbunden. Die Annäherung jedes Elektrons an die Protonen kann von Energieemission begleitet werden. Somit ist es möglich, daß bei der Verdichtung des α-Teilchens zwei Strahlungszentren entstehen können und die Energie wenigstens in Form von zwei Quanten (vielleicht verschiedener Frequenz) emittiert wird. Bei einer solchen Annahme ist es nicht schwer, die entsprechenden Frequenzen in Einklang mit der Hypothese eines Zeitatoms zu bringen, was im ersten Teil* dieser Arbeit näher betrachtet wurde.

Natürlich müssen die Kernaufbaumechanismen, welche im vorliegenden und im zweiten Teil dieser Arbeit betrachtet sind, nur als ein gröberes Schema angesehen werden. Allerdings ist es aus den betrachteten Bei-

* ZS. f. Phys. **54**, 123, 1929.

spielen klar, daß die hier beschriebene Hypothese in den verschiedensten Formen Verwendung finden kann und bei den einfachsten Annahmen im ganzen gut mit dem Experiment stimmt.

Zum Schluß sei noch hervorzuheben, daß in allen betrachteten Fällen die Kernsynthese von Emission hochfrequenter Quanten und schneller Korpuskularstrahlung begleitet sein muß. Falls die Kernaufbauprozesse sich im interstellaren Raum vollziehen, ist zu erwarten, daß beide Arten der Strahlung in die Atmosphäre der Erde eindringen. Die Quantenstrahlung würde dabei der bekannten Höhenstrahlung entsprechen. Was die Korpuskularstrahlung anbetrifft, so ist eine solche auch in der letzten Zeit von Bothe und Kolhörster* nachgewiesen worden. Somit ist auch hier die beschriebene Hypothese im Einklang mit dem Experiment.

Moskau, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, Juni 1929.

* W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwiss. 17, 271, 1929.

Welcher Natur ist die Ruhemasse der Lichtquanten?

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Es wird hier die Vermutung ausgesprochen, daß die Ruhemasse der Lichtquanten elektrostatischen Ursprungs sein kann. Es ist dabei möglich, auf Grund der Messungen der Ablenkung des Lichtes im Magnetfelde der Sonne den Wert von e/m_0 für Quanten zu ermitteln. Es ergibt sich eine positive Ladung und das Verhältnis e/m_0 ist gleich demjenigen bei Protonen. Zum Schluß wird betont, daß die Frage weiterer Untersuchung bedarf.

Louis de Broglie hat die Vermutung ausgesprochen, daß man den Lichtquanten eine gewisse Ruhemasse m_0 zuschreiben kann*. Als größter möglicher Wert für diese bei allen Frequenzen gleiche Masse wird von ihm

$$m_0 = 10^{-44}\ g$$

angegeben. Es kann also die Frage nach dem Ursprung dieser Masse gestellt werden. Wie bekannt, wird gewöhnlich zugelassen, daß die Masse des Elektrons und Protons von elektrostatischer Art ist. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß in allen Fällen die Ruhemasse eine elektrostatische Natur hat. Somit muß den Lichtquanten, insofern sie eine Ruhemasse haben, auch eine elektrische Ladung zugeschrieben werden. Nun kann man fragen, inwieweit diese Ladung experimental nachgewiesen werden kann? Hier müssen jedenfalls große Schwierigkeiten auftreten, da die Ladung der Lichtquanten wahrscheinlich sehr klein ist. Am einfachsten würde dabei die Untersuchung der Ablenkung von Lichtstrahlen in einem elektrischen oder magnetischen Felde zum Ziele führen. Doch ist die Geschwindigkeit der Quanten so groß, daß es vergeblich wäre, einen Laboratoriumsversuch mit Aussicht auf Erfolg in dieser Richtung zu veranstalten. Glücklicherweise kann man für diese Ziele das Magnetfeld der Sonne brauchen. Die Stärke dieses Feldes ist nicht besonders groß, wie bekannt, ist dort

$$M = \sim 50 \text{ Gauß},$$

doch ist der von den Kraftlinien erfüllte Raum relativ außerordentlich groß. Deshalb ist es möglich, in der Nähe der Magnetpole der Sonne eine entsprechende Ablenkung des Lichtes zu erwarten. Diese Ablenkung muß dabei in bezug auf die Sonnenradien eine tangentiale Richtung haben, kann also keinesfalls mit dem Gravitationseffekt verwechselt werden.

---

* Louis de Broglie, Ann. d. phys. (10) **3**, 79, 1925.

Wenden wir uns jetzt zu den Messungen der Lichtablenkung in der Nähe der Sonne, welche während der Sonnenfinsternis von 1922 von Campbell und Trumpler* ausgeführt wurden.

Mohorovičić** hat zuerst darauf hingewiesen, daß außer der Ablenkung des Lichtes in radialer Richtung ein tangentialer Effekt aus diesen Messungen festgestellt werden kann. Doch konnte er nichts Endgültiges über die Ursachen der Erscheinung sagen. Teilt man die photo-

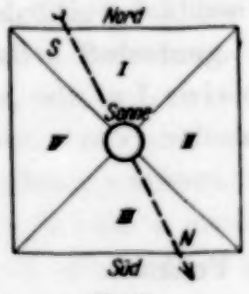


Fig. 1.
SN ist die Magnetachse der Sonne.

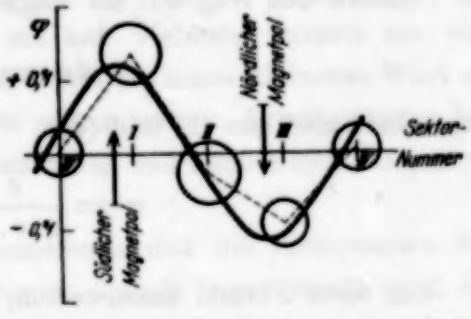


Fig. 2. Die Halbmesser der Kreise sind den mittleren quadratischen Fehlern für entsprechende Werte von φ gleich.

graphischen Platten von Campbell und Trumpler in vier Sektoren, deren Zentrum die Sonne ist (Fig. 1), und berechnet man die mittlere Sternverschiebung im Winkelmaße für jeden Sektor, so erhält man folgende Werte der tangentialen Sternverschiebung φ

Sektor	I (Nord)	II (West)	III (Süd)	IV (Ost)
φ	$+0{,}135'' \pm 0{,}037''$	$-0{,}026'' \pm 0{,}040''$	$-0{,}093'' \pm 0{,}030''$	$+0{,}004'' \pm 0{,}028''$

Hier ist die positive Richtung entgegengesetzt der Richtung des Uhrzeigers. In Fig. 2 sind die Werte von φ graphisch als Funktion der Sektorennummern dargestellt. In derselben Figur ist auch die Lage der Magnetpole der Sonne zur Zeit der Sonnenfinsternis angedeutet. Es ist ohne weiteres aus Fig. 2 klar, daß die Lichtquanten hier ebenso wie positive Ladungen abgelenkt werden. Insofern man also annehmen kann, daß der tangentiale Effekt nicht durch systematische Fehler vorgetäuscht ist***, kann man den Schluß ziehen, daß die Quanten positive Ladungen tragen.

* W. W. Campbell, R. Trumpler, Lick Observ. Bull. Nr. 346 und 397.

** Stjepan Mohorovičić, Astr. Nachr. 222, 69, 1924, Nr. 5309.

*** Die geometrische Summe aller Sternverschiebungen ist nur etwa 0,023''; man kann also hier keinen Fehler zulassen, welcher durch die Verschiebung der Platten im Komparator verursacht ist.

Die nächste Aufgabe besteht jetzt in der Bestimmung des Wertes von e/m_0 in dem angeführten Falle. Die Krümmung des Weges einer im Magnetfelde sich bewegenden Ladung ist, wie bekannt:

$$\frac{1}{r} = \frac{e \,.\, M}{c \,.\, v \,.\, m}. \tag{1}$$

Hier ist e die Ladung, M die Feldstärke, c die Lichtgeschwindigkeit, v die Geschwindigkeit und m die Masse des sich bewegenden Teilchens. Hat das Teilchen den Weg dL im Magnetfelde zurückgelegt, so ist:

$$d\varphi = \frac{1}{r}\, dL. \tag{2}$$

Man erhält also aus (1) und (2):

$$\varphi = \frac{e}{c \,.\, v \,.\, m} \int_{-\infty}^{+\infty} M\, dL. \tag{3}$$

Um diese Formel auszuwerten, muß man die Funktion

$$M = f(L)$$

kennen. Leider ist aber das Magnetfeld der Sonne so wenig erforscht, daß man hier nichts Bestimmtes sagen kann. Es ist deshalb nur eine gröbere Näherungsrechnung möglich, wobei man die Größenordnung von e bestimmen kann.

Führt man einen effektiven Wert von L ein, bei welchem die Wirkung des Feldes bei konstantem M dieselbe ist, wie in Wirklichkeit, so kann in erster Annäherung angenommen werden, daß L_{eff} dem Sonnenhalbmesser gleich ist. Man erhält somit:

$$L_{eff} = \sim 7 \,.\, 10^{10} \text{ cm}.$$

Dabei ist $M = \sim 50$ Gauß.

In unserem Falle ist auch

$$v = c = 3 \,.\, 10^{10} \text{ cm/sec}$$

und für photographisch wirksames Licht

$$m = \frac{h}{\lambda c} = 5 \,.\, 10^{-33}\, g.$$

Schreibt man gemäß dem früher Gesagten:

$$\varphi = \frac{e \,.\, M \,.\, L}{c^2 \,.\, m}, \tag{4}$$

so erhält man:

$$e = \frac{\varphi \,.\, c^2 \,.\, m}{M \,.\, L}. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{e}{m_0} = \frac{\varphi\, c^2\, m}{M \,.\, L \,.\, m_0}. \tag{6}$$

Ist $m_0 = 10^{-44}\, g$ und $\varphi = 0{,}1''$, so hat man schließlich:

$$\frac{e}{m_0} = \sim 10^{14}\ \text{CGS}.$$

Dieser Wert ist der Größenordnung nach demjenigen der Protonen gleich. Doch ist selbstverständlich diese Zahl viel zu ungenau um aus ihr endgültige Schlüsse zu ziehen; sie hat vielmehr zurzeit nur eine illustrative Bedeutung. Würde man z. B. für m_0 einen kleineren Wert annehmen, wie es Louis de Broglie in seinen frühern Arbeiten getan hat, so könnte des Verhältnis e/m_0 größer ausfallen und könnte sich demjenigen für Elektronen nähern.

Es ist aber a priori leichter anzunehmen, daß die Lichquanten den Protonen näher stehen als den Elektronen, da oft angenommen wird, daß im Innern der Sterne hauptsächlich Protonen sich in Quanten verwandeln müssen.

Sind den Lichtquanten positive Ladungen zugeschrieben, so muß man auch eine Anziehung dieser Quanten von der negativ geladenen Sonne erwarten. Dieser Effekt müßte dabei bedeutend sein, da die negative Ladung der Sonne sehr beträglich ist*. Man könnte vielleicht den Courvoisier-Effekt**, welcher sich dem Gravitationseffekt überlagert, auf diese Weise erklären. Doch zeigt die quantitative Untersuchung der Frage, daß das elektrische Feld der Sonne eine viel größere Wirkung ausüben müßte als in der Tat beobachtet werden kann.

Doch muß hier hervorgehoben werden, daß aus unbekannten Gründen die elektrische Kraft in der Nähe der Sonne in allen bekannten Fällen keine so starke Wirkung ausübt, wie man es erwarten müßte***. Dementsprechend ist auch der Radialeffekt relativ sehr unbedeutend.

Alles hier Gesagte deutet auf die Möglichkeit der Erforschung der Quantenladungen. Es ist aber nicht möglich, den Messungen von Campbell und Trumpler, aus denen alle Schlüsse gezogen sind, eine genügende Genauigkeit zuzuschreiben. Nur die Zukunft kann zeigen, inwieweit die hier beschriebenen Tatsachen der Wirklichkeit entsprechen.

Moskau, Phys. Institut der Technischen Hochschule.

* Vgl. Wilhelm Anderson, ZS. f. Phys. **42**, 475, 1927; **43**, 591, 1927.

** F. Hopmann, Phys. ZS. **24**, 476, 1923.

*** Vgl. Wilhelm Anderson, ZS. f. Phys. **37**, 342, 1926; **41**, 51, 1927; **43**, 591, 1927.

Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum.

Von **D. B. Deodhar** in Lucknow (Indien).

(Eingegangen am 17. Juni 1929.)

Der Ramaneffekt wurde im Viellinienspektrum des Wasserstoffs beobachtet. Die zehn Balmerlinien entsprechenden verschobenen Linien vergrößerter sowohl wie verminderter Frequenz werden zusammengestellt. Die Verschiebungen stellen das Rotationsspektrum des Wasserstoffs dar.

Aus den Untersuchungen von Raman und Krishnan* ist bekannt, daß, wenn man eine durchsichtige Substanz mit monochromatischem Lichte beleuchtet, die Streustrahlung Linien verschobener Frequenz enthält. Die Differenz zwischen einfallender und neuer Frequenz ist gleich einer ultraroten Eigenfrequenz des Moleküls.

Bekanntlich treten neben den Linien des Molekülspektrums unter den normalen Bedingungen der hochvoltigen Erregung des Viellinienspektrums im Wasserstoff auch Balmerlinien auf, die mit ziemlich hoher Intensität erscheinen. Es ist gerade möglich, daß die den Balmerlinien benachbarten Linien beim Streuvorgang emittiert werden. Auf diese Möglichkeit hat Prof. H. S. Allen in einem interessanten Briefe an Nature vom 26. Januar hingewiesen. Allen meint, daß viele Linien des Viellinienspektrums im Wasserstoff durch das Auftreffen von Lichtquanten, die den Frequenzen der Balmerlinien entsprechen, auf Wasserstoffmoleküle entstehen könnten. Hiernach sollte jede Balmerlinie eine Anzahl von Ramanlinien verursachen, deren Frequenzabstände von der erregenden Linie ganze Vielfache einer Zahl sind.

Tabelle 1.

Frequenzverminderung: H_α bis H_ε (Allen).

H_α	H_β	H_γ	H_δ	H_ε
15 233,22	20 564,79	23 032,54	24 373,06	25 181,34
15 102,10 (1)	20 436,09 (1)	22 903,51 (0)	24 242,95 (1)	25 051,13 (0) F
131,12	128,70	129,03	130,11	130,21
14 970,53 (2)	20 302,96 (3)	22 770,26 (0)	24 111,46 (2)	24 919,57 (0)
262,69	261,83	262,28	261,60	261,74
14 842,77 (0a)	20 174,02 (1)	22 643,75 (3)	23 982,31 (2)	24 790,49 (0)
390,45	390,77	388,79	390,75	390,85
14 709,75 (00)	—	22 509,10 (2)	—	24 657,74 (0)
523,47	—	523,44	—	523,60

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Ind. Journ. of Phys. **2**, 399, 1928.

Tabelle 2.

Verschobene Frequenzen auf der kurzwelligen Seite der erregenden Linien (Deodhar).

H_α	H_β	H_γ	H_δ	H_ε	H_ζ	H_η	H_ϑ	$H_\varkappa$	H_λ
15 233,22	20 564,79	23 032,54	24 373,06	25 181,34	25 706,37	26 322,85	26 513,33	26 658,17	26 769,47
—	20 694,95 (1)	23 164,41 (0)	24 503,36 (0)	25 311,15 (00)	25 838,13 (4)	26 451,05 (0)	26 643,81 (0)	26 789,54 (0)	26 901,19
—	130,16	131,87	130,30	129,81	131,76	128,20	130,48	131,37	131,72
15 494,65 (0)	20 787,05 (00)	23 295,09 (00)	24 635,20 (0)	25 443,47 (0)	25 968,67 (1)	26 583,52 (6)	—	26 921,09 (0)	—
261,43	262,26	262,55	262,14	262,13	262,30	260,67	—	262,92	—
—	20 954,53 (2)	23 421,82 (0)	24,763,21 (00)	25 574,48 (1)	26 097,63 (0)	—	26 903,16 (0)	27 047,05 (00)	—
—	389,74	389,28	390,15	393,14	391,26	—	389,83	388,88	—
15 754,95 (0)	21 088,57 (00)	23 555,69 (0)	24 896,65 (0)	25 704,34 (6)	26 230,66 (0)	26 844,72 (0)	27 035,27 (1)	27 181,12 (0)	—
521,73	523,78	523,15	523,59	523,00	524,29	521,87	521,94	522,95	—
—	21 214,99 (00)	23 683,04 (0)	25 022,47 (0)	25 831,29 (0)	—	—	27 162,29	—	—
—	650,20	650,50	649,41	649,95	—	—	648,96	—	—

Tabelle 3.

Verschobene Frequenzen auf der langwelligen Seite der erregenden Linien von H_ζ an (Deodhar).

H_ζ	H_η	H_ϑ	$H_\varkappa$	H_λ
25 706,37	26 322,85	26 513,33	26 658,17	26 769,47
25 576,09 (0)	26 192,61 (0)	26 382,92 (0)	26 528,79 (00)	26 640,16 (0)
130,28	130,24	130,41	129,38	129,31
25 443,47 (0)	26 062,58 (1)	26 253,29 (0)	26 396,69 (3)	26 506,95 (4)
262,90	260,27	260,04	261,48	262,52
25 314,95 (0)	25 930,11 (0)	26 123,30 (0)	26 268,85 (0)	26 380,15 (0)
391,42	392,74	390,03	389,32	389,32
25 183,99 (2)	25 800,12 (0)	25 992,20 (3)	26 136,88 (3)	—
522,38	522,73	521,13	521,29	—
25 056,56 (00)	25 673,16 (0)	25 862,73 (1)	26 006,87 (1)	26 120,36 (0)
649,81	649,69	650,60	651,30	649,11

In dem erwähnten Briefe gab Allen nur Linien mit verkleinerten Frequenzen für fünf Balmerlinien. Aber eine weitere Untersuchung von mir in dieser Richtung ergab mit Hilfe der vor kurzem veröffentlichten Wellenlängentabellen von Finkelnburg* eine sehr große Zahl von Ramanlinien für höhere sowohl wie auch niedere Frequenzen für zehn Glieder der Balmerserie. Die verschobenen Frequenzen mit den entsprechenden Abständen von den erregenden Linien sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt. Tabelle 1 stammt von Allen und ist zum Vergleich hier wiedergegeben. Tabelle 2 und 3 bringen die von mir gemachten Erweiterungen. Tabelle 2 enthält alle nach der Seite kurzer Wellenlängen verschobenen Frequenzen für alle zehn Balmerlinien von H_α an, während Tabelle 3 verschobene Linien auf der langwelligen Seite der erregenden Linie von H_ζ an bringt. Diese Tabellen bekräftigen die Allensche Ansicht außerordentlich.

Finkelnburgs Röhre lag an 2000 Volt mit einem Entladungsstrom von 600 mA, während der Strom bei Gale, Monk und Lee** nur 50 mA betrug. Dementsprechend fand Finkelnburg einige 2000 Linien, die bisher im Wasserstoffspektrum unbekannt waren. Die von Finkelnburg benutzte typisch starke Anregung scheint für die Übertragung von Energiequanten von einem Molekül auf die erregende Linie sehr vorteilhaft zu sein und verursacht so eine Frequenzvermehrung der Balmerlinie. Interessant ist die Bemerkung, daß der größere Teil der Linien mit vermehrter Frequenz zu den neuen Finkelnburgschen Linien gehört und sehr kleine Intensität hat. Dies scheint angesichts der Tatsache ganz vernünftig, daß die Wahrscheinlichkeit einer Anti-Stokesschen Verschiebung kleiner ist als die entgegengesetzte.

---

* W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **52**, 27 bis 118, 1928.

** H. G. Gale, G. S. Monk und Lee, Astrophys. Journ. **67**, 89 bis 113, 1928.

Die Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie in Vektorform.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 25. Juli 1920.)

Im Anschluß an meine Übertragung der Diracschen Theorie des Elektrons in Vektorform* bin ich von verschiedener Seite danach gefragt worden, ob die von mir gegebenen Gleichungen relativistisch invariant seien. Ich habe nicht daran gezweifelt, sowohl weil sie nichts anderes enthalten als die Diracschen Gleichungen, die bekanntlich dieser Forderung genügen, als auch weil aus ihnen die relativistische Wellengleichung folgt. Trotzdem ist der direkte Beweis erwünscht. Er ist jedenfalls erbracht, wenn eine lineare Transformation gegeben werden kann, welche zusammen mit einer Lorentz-Transformation von Raum und Zeit die Gleichungen invariant läßt.

Diese Transformation lautet für einen Übergang von einem Bezugssystem $\mathfrak{r}, t$ zu einem anderen $\mathfrak{r}', t'$, das sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ relativ bewegt, d. h.:

$$\mathfrak{r}' = \mathfrak{r} - \mathfrak{v}\left\{\frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{v})}{v^2}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right) + \frac{t}{\sqrt{1-\beta^2}}\right\}; \quad t' = \frac{t - \frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{v})}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

für die von mir eingeführten Vektoren und Skalare:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}' &= \alpha\mathfrak{S} + \varkappa[\mathfrak{v}\mathfrak{T}] + \varkappa\mathfrak{v}\sigma \\ \sigma' &= \alpha\sigma - \varkappa(\mathfrak{v}\mathfrak{S}) \\ \mathfrak{T}' &= \alpha\mathfrak{T} + \varkappa[\mathfrak{v}\mathfrak{S}] + \varkappa\mathfrak{v}\tau \\ \tau' &= \alpha\tau - \varkappa(\mathfrak{v}\mathfrak{T}) \end{aligned} \qquad \begin{aligned} \varkappa &= -\frac{i\alpha}{c}\frac{1}{1+\sqrt{1-\beta^2}} \\ \alpha &= +\sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)}. \end{aligned}$$

Die Richtigkeit dieser Formeln kann durch Einsetzen leicht bewiesen werden. Ihre Aufstellung erfolgte in systematischer, ganz elementarer Weise, so daß eine allgemeine lineare Transformation angesetzt wurde, deren Koeffizienten nur von $\mathfrak{v}$ abhängen. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}' = \alpha\mathfrak{S} + \beta\mathfrak{T} + \gamma[\mathfrak{v}\mathfrak{S}] + \delta[\mathfrak{v}\mathfrak{T}] + \varepsilon\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{S}) + \zeta\mathfrak{v}(\mathfrak{v}\mathfrak{T}) \\ + \eta\mathfrak{v}\sigma + \vartheta\mathfrak{v}\tau \\ \sigma' = \varkappa(\mathfrak{v}\mathfrak{S}) + \lambda(\mathfrak{v}\mathfrak{T}) + \mu\sigma + \nu\tau \end{aligned}$$

* ZS. f. Phys. **54**, 303, 1929.

und analog für $\mathfrak{T}'$ und τ'. Die Koeffizienten $\alpha, \beta \ldots$ sind dann so bestimmt, daß 1. die Gleichungen der Theorie invariant werden, 2. für $\mathfrak{v} = 0$, $\mathfrak{S}' = \mathfrak{S}$ usw. folgt, 3. daß die Transformation mit $\mathfrak{v}$ reziprok zu der mit $-\mathfrak{v}$ wird*. Die Zahl der hierbei zu erfüllenden Bedingungen ist weit größer als die der Koeffizienten. Sie werden aber sämtlich bei der resultierenden, oben gegebenen Form befriedigt.

Damit sind alle Zweifel behoben. Über spezielle Konsequenzen des gewonnenen Resultats hoffe ich in kurzem berichten zu können.

---

* Die ganz triviale, ziemlich lange Ausrechnung bringe ich hier nicht. Dafür ist mir die ZS. f. Phys. zu schade!

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Über die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cadmiumkristallen.

Von **W. Boas** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1929.)

Der Beginn plastischer Dehnung von Cd-Kristallen wird im Temperaturbereich von 20° K bis zum Schmelzpunkt untersucht. Die kritische Schubspannung des Translationssystems fällt zunächst linear mit steigender Temperatur und bleibt von etwa 140° unterhalb des Schmelzpunktes bis zu diesem konstant.

Untersuchungen der plastischen Deformation von Zn- und Cd-Kristallen bei extrem tiefen Temperaturen hatten den „athermischen" Charakter der Kristallplastizität besonders scharf hervortreten lassen*. Diese Art der plastischen Formänderung von Kristallen ist durch eine außerordentlich niedrige Streckgrenze (etwa 0,001 der gittertheoretischen), die von der Belastungsgeschwindigkeit und der Temperatur nur wenig abhängig ist, gekennzeichnet. Im Grenzfall tiefer Temperaturen erfolgt auch die weitere Dehnung, die mit erheblicher Verfestigung verbunden ist, nach einer von Dehnungsgeschwindigkeit und Temperatur unabhängigen Dehnungskurve. Ein theoretisches Verständnis dieser Art von Deformation liegt heute noch keineswegs vor; die Bereitstellung weiterer experimenteller Tatsachen soll zunächst zu ihrer erneuten Prüfung führen und die Anbahnung ihrer Deutung erleichtern.

In der vorliegenden Arbeit ist die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cd-Kristallen in einem möglichst ausgedehnten Temperaturbereich (flüssiger Wasserstoff bis Schmelzpunkt) untersucht. Diese Schubspannung ist ja die Größe, die den Beginn der athermischen Deformation bestimmt.

Eine ähnliche Untersuchung war bereits früher an Bi-Kristallen durchgeführt worden**. Es hatte sich ergeben, daß von 20° bis 200° C die kritische Schubspannung linear auf etwa die Hälfte absinkt, dann aber bis in unmittelbare Nähe des Schmelzpunktes konstant bleibt. Während diese Versuche an einem Schopperschen Festigkeitsprüfer ausgeführt worden waren, sind die jetzt vorliegenden mit einem viel empfindlicheren

* M. Polanyi und E. Schmid, Naturwissensch. **17**, 301, 1929.

** M. Georgieff und E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926.

Fadendehnungsapparat nach M. Polanyi* durchgeführt worden, der so abgeändert war, daß der Kristall samt den beiden Fassungen in ein Dewar-Gefäß oder in ein Ölbad, das durch einen elektrischen Ofen geheizt wurde, gebracht werden konnte.

Als Versuchsmaterial dienten aus der Schmelze gezogene Kristalle (Ziehgeschwindigkeit 5 bis 10 cm pro Stunde), von denen Stücke bei

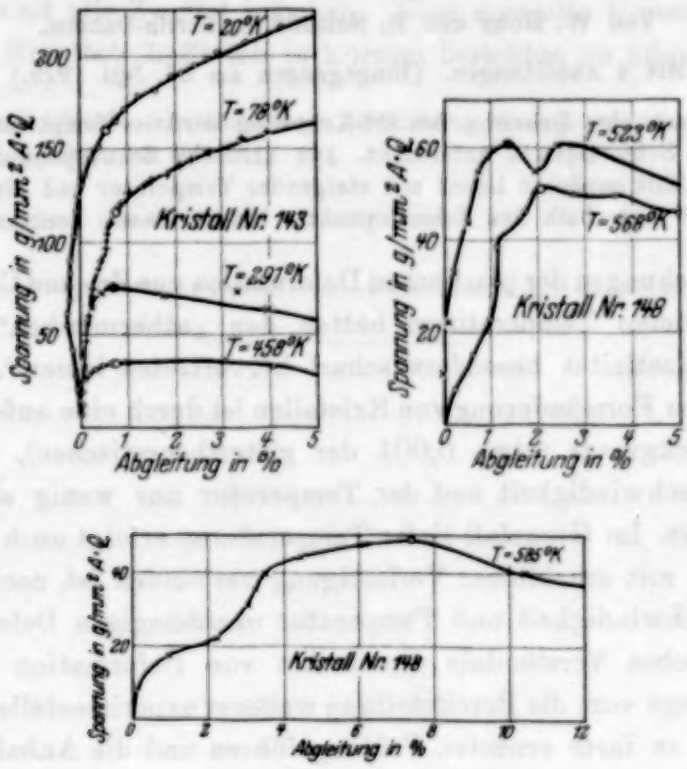


Fig. 1a bis c.
Charakteristische Anfangsteile der Dehnungskurven von Cd-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen.
Die als Streckgrenzen benutzten Spannungswerte sind durch ○ hervorgehoben.

Zimmertemperatur bereits in einer früheren Arbeit untersucht waren**. Für Orientierungs- und Querschnittsbestimmung gilt das dort Gesagte. Die Einspannlänge betrug 15 bis 20 mm, die Senkungsgeschwindigkeit der Mikrometerschraube $\sim 0{,}0014$ mm/sec. Die Temperatur des Ölbades wurde auf $\pm 1^0$ konstant gehalten. Die Bestimmung der Streckgrenze erfolgte wie früher aus den Anfangsteilen der Dehnungskurven, die in den Koordinaten Abgleitung und Spannung gezeichnet wurden. Die Schärfe dieser Bestimmung ist bei den verschiedenen Temperaturen keineswegs

* M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. **6**, 121, 1925.

** W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **54**, 16, 1929 (im folgenden mit l. c. bezeichnet).

gleich. In Fig. 1 sind als Beispiele eine Reihe solcher Anfänge von Dehnungskurven wiedergegeben und die daraus als Streckgrenze entnommenen Spannungswerte hervorgehoben. Bei den tiefen Temperaturen breitet sich wegen der starken Verfestigung die an der schwächsten Stelle einsetzende Dehnung alsbald über den ganzen Kristall aus (weder Einschnürung noch Lastabfall, Translationsstreifung an der ganzen Länge erkennbar), während bei höheren Temperaturen erst nach größeren lokalen

a) Bei 458° K; V = 15.

b) Bei 523° K; V = 10.

Fig. 2.
Beginn der Translation von Cd-Kristallen.

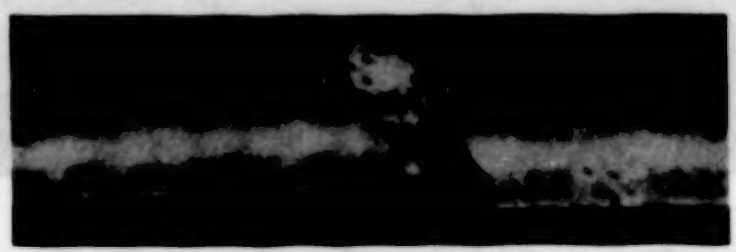
Abgleitungen (die vorwiegend den Lastabfall bedingen) die zur Ausbreitung der Translation notwendige Spannung erreicht wird (vgl. Fig. 2). Bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt (594° K) prägt sich die Einschnürung in der Regel wieder weniger stark aus; der Abfall der Last tritt hier erst im Anschluß an eine größere mit Lastanstieg verbundene Dehnung auf.

In einzelnen Fällen beobachteten wir bei den beiden höchsten Temperaturen (26° und 9° unterhalb des Schmelzpunktes) entweder ohne oder nach geringer vorangegangener Translation Zerreißen des Kristalls. In Fig. 3 sind solche Reißstellen dargestellt. Es handelt sich dabei keineswegs um eine glatte Trennung längs einer Kristallfläche; der Bruch ist muschelig und entsteht durch allmähliches Aufreißen des Kristalls*.

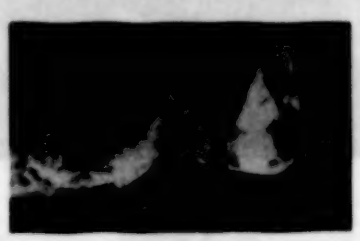
* Daß gelegentlich die Basisfläche als Spaltfläche auftritt, wurde von F. C. Nix und E. Schmid kürzlich am Warmbruch polykristalliner Gußproben beobachtet (ZS. f. Metallkde. **21**, Sept. 1929).

Die Vermutung, daß es sich bei dieser Erscheinung um eine Folge vorangegangener Rekristallisation handelt (Korngrenzenbruch), konnte nicht bestätigt werden. Nur in einem Fall fiel der Riß teilweise mit einer Korngrenze zusammen*. Banales Zerreißen mit ungefähr querverlaufender Bruchstelle tritt demnach bei hohen Temperaturen als neuer Mechanismus der plastischen Deformation von Cd-Kristallen auf.

Eine die Bestimmung der Streckgrenzen störende Rekristallisation war bei unseren Versuchen nicht zu bemerken. Stets ließ sich die Deformation als Basistranslation im ursprünglichen Kristall feststellen**.



a) Bei 585° K. Kristall noch nicht völlig durchgerissen. V = 15.



b) Bei 568° K. Lokale Basistranslation und banaler Bruch. V = 13.

Fig. 3.
Reißstellen nahe dem Schmelzpunkt gedehnter Cd-Kristalle.

Die Ergebnisse der bei verschiedenen Temperaturen (zwischen 20° K und 585° K) durchgeführten Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt; eine graphische Darstellung der erhaltenen Mittelwerte gibt Fig. 4, in der als Ergänzung auch die früher an Bi-Kristallen beobachteten Werte eingezeichnet sind. Man sieht, daß in beiden Fällen für ein ausgedehntes Temperaturgebiet ein lineares Absinken der kritischen Schubspannung mit der Temperatur erfolgt. In beiden Fällen schließt sich

* Und auch hier bleibt noch die Möglichkeit offen, daß die Rekristallisation erst nach erfolgter Rißbildung eintrat.

** Die einzige Ausnahme bildete Kristall Nr. 153, in dem die Basis 4,9° mit der Längsrichtung einschloß. Hier trat bei hohen Temperaturen die Dehnung immer in unmittelbarer Nähe der Einspannungen auf. Ätzung ergab, daß es sich dabei um durch Rekristallisation neu entstandene Körner handelte, die sich als Folge der bei der Einspannung unvermeidlichen und hier wegen der ungünstigen Orientierung besonders großen Deformation des Ausgangskristalls gebildet hatten.

Tabelle 1.
Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cd-Kristallen.

Kristall-Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Basisfläche (χ)	Kritische Schubspannung (g/mm²) der Basis bei						
		20° K	78° K	291° K *	458° K	523° K	568° K	585° K
144	44,8	—	60,7 55,8	48,4	22,4 19,0	—	—	—
143	53,5	76,5 86,0	64,4 62,0	34,0	14,8 16,2	—	—	—
141	65,7	67,5 69,2	—	39,8	—	—	17,3	—
150	67,7	—	53,7 65,5 60,4	32,9	—	—	—	—
149 **	68,0	—	—	38,6	19,0 23,5	—	22,5 15,8 18,5	23,8 >15,4***
148	68,6	—	—	37,2	—	20,0	16,9 20,7	15,9 15,0
152	71,8	71,2 81,6	—	37,3	—	—	15,2 16,6 17,5	21,7 15,8 >18,7
147	72,4	—	—	38,7	—	15,9 21,4 21,1	—	—
155	74,8	—	—	33,7	—	16,2 25,7 23,2	—	23,8 25,5
154	78,5	—	80,5 71,0 62,3	35,3	25,9 22,6	—	—	—
151	79,0	89,0 80,9	—	48,1	—	—	20,0	—
	Mittelwerte:	77,7	63,6	39,7	20,4	20,5	18,1	20,2

sodann ungefähre Konstanz der Schubspannung bis in die Nähe des Schmelzpunktes an ****. Ob bei extrem tiefen Temperaturen die Steilheit

* Die in dieser Spalte enthaltenen Zahlen stellen Mittelwerte aus den früheren Bestimmungen (l. c.) dar.

** Dieser Kristall ist in der früheren Arbeit noch nicht untersucht worden. Der die Exzentrizität der Translationsrichtung bestimmende Winkel × beträgt 14°,5.

*** Ein >-Zeichen bedeutet, daß hier Zerreißen des Kristalls vor Erreichen der Streckgrenze erfolgte.

**** Stetiger Abfall auf den Wert Null im Schmelzpunkt, wie ihn A. Joffé (Proc. int. Congr. appl. Mech. Delft 1924, S. 64) für die Elastizitätsgrenze von Steinsalz- und Al- und Mg-Kristallen angibt, konnte wie früher an Bi so auch an Cd nicht gefunden werden.

der Kurve weiter zunimmt, kann aus dem für Cd-Kristalle bei 20° K gültigen Wert noch nicht entschieden werden*. Daß das lineare Absinken der Schubspannung zumindest bei Cd nicht durch eine Temperwirkung

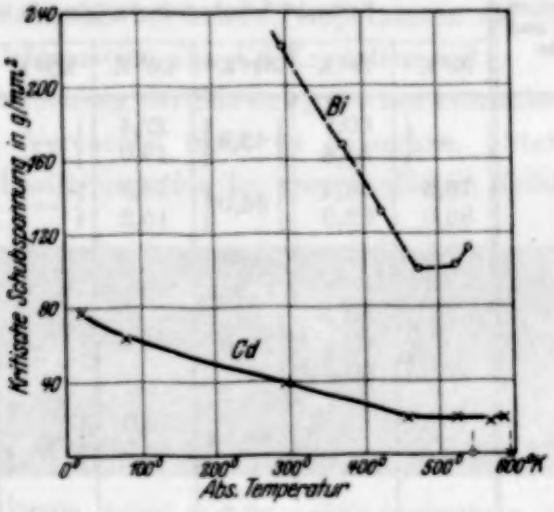


Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Metallkristallen. — Die Schmelzpunkte (mit dem Schubspannungswert Null) sind auf der Abszissenachse hervorgehoben.

zu erklären ist, geht aus unseren früheren Versuchen (l. c.) deutlich hervor, die auch nach Glühzeiten von 16 Stunden bei 548° K noch keine Abnahme der Schubfestigkeit ergeben haben.

Mit den erhaltenen Ergebnissen über die Temperaturabhängigkeit der Schubfestigkeit läßt sich auch zu einer Frage Stellung nehmen, die sich kürzlich bei der Erörterung der Fließbedingungen für Kristalle ergeben hat**. Es war gezeigt worden, daß in den bisher quantitativ untersuchten Fällen das Gesetz konstanter Schubspannung identisch ist mit einem Gesetz konstanter elastischer Schiebung im Translationssystem. Daraus entstand die Frage, ob sich die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung unter Annahme einer konstant bleibenden kritischen Schiebung lediglich aus der Änderung der elastischen Konstanten mit der Temperatur erklären läßt. Herr Dr. E. Goens hatte die große Liebenswürdigkeit, auf unsere Bitte hin den Temperaturkoeffizienten von s_{44}, auf den es hier ausschließlich ankommt, für Cd im Bereich zwischen 20° K und Zimmertemperatur zu bestimmen. Die auf Grund

* Aus einigen von M. Polanyi und E. Schmid (l. c.) mitgeteilten Werten scheint auch für Zn-Kristalle ein steilerer Anstieg unterhalb 78° K vorzuliegen. Die in derselben Arbeit für Cd-Kristalle und die Temperaturen 20° K und 78° K angegebenen Schubspannungen fallen in den Streubereich unserer Beobachtungen.

** W. Boas und E. Schmid, ZS. f. Phys. **56**, 516, 1929.

seiner Messungen mit Hilfe der beobachteten Schubspannungen berechneten Schiebungswerte sind in Tabelle 2 verzeichnet.

Tabelle 2.
Kritische Schubspannung und Schiebung von Cd-Kristallen.

Temperatur °K	Schubspannung g/mm²	Schiebung
20	77,7	$3{,}18 \cdot 10^{-5}$
78	63,6	2,75
291	39,7	1,94

Es ergibt sich, daß die Temperaturabhängigkeit von s_{44} viel zu gering ist, um die beobachtete Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung auf Grund einer konstanten kritischen Schiebung zu erklären.

Herrn Dr. W. Meissner sagen wir für die uns gewährte Gastfreundschaft im Kältelaboratorium der Phys.-Techn. Reichsanstalt herzlichen Dank. Desgleichen sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei der Durchführung dieser Arbeit weitgehend unterstützte, zu großem Dank verpflichtet.

Über das nächtliche Leuchten der hohen Atmosphäre über Göttingen.

Von **L. A. Sommer** in Göttingen, zurzeit Flagstaff, Arizona, U. S. A.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Juli 1929.)

Mit einem eigens für Nachthimmellichtbeobachtungen gebauten Spektrographen von ungewöhnlicher Lichtstärke werden im Spektrum des nächtlichen Leuchtens hoher Atmosphärenschichten in Göttingen neben der bekannten grünen Nachthimmellichtlinie (Nordlichtlinie) λ 5577,350 und je zwei von Lord Rayleigh und Slipher entdeckten Linien, zahlreiche im Nachtleuchten bisher unbekannte Banden photographiert und gemessen. Sie sind im Vergleich zur Intensität der grünen Nachthimmellinie äußerst lichtschwach, aber eindeutig erkennbar. Ihr Vergleich mit dem Spektrum des Nordlichtes ergibt — abgesehen von den völlig abweichenden Intensitätsverhältnissen — wesentliche Übereinstimmung der Struktur beider Spektra. Die Mehrzahl der neuen Wellenlängen des Nachthimmellichtspektrums wird identifiziert: es sind die von Laboratoriumsversuchen und Nordlichtbeobachtungen her wohlbekannten Bandenköpfe der „zweiten positiven Gruppe" und der „ersten negativen Gruppe" des Stickstoffmoleküls bzw. des Molekülions. Außerdem treten ebenso wie im Nordlicht weitere Banden oder Linien auf, die sich einer Klassifizierung bisher widersetzen. — Durch diese Beobachtungen verliert die von Lord Rayleigh vertretende Auffassung, daß das Nordlicht und das Nachthimmellicht zwei physikalisch voneinander verschiedene Phänomene seien, eine wesentliche Stütze.

In einer vorhergehenden Arbeit* wurde die magnetische Zerlegung der grünen Nordlichtlinie λ 5577,350 interferometrisch gemessen und als Übergang $2p\,^1D_2 - 2p\,^1S_0$ zwischen tiefliegenden metastabilen Sauerstoffatomtermen quantentheoretisch gedeutet. Ihre Klassifizierung ermöglichte an Hand des theoretisch zu erwartenden Termschemas von O auf das Vorhandensein roter und violetter Sauerstoffstrahlung sowohl im Nordlicht als auch am Nachthimmel zu schließen, welche ähnlichen Ursprungs ist (Übergänge zwischen tiefliegenden metastabilen Termen) wie die grüne Nordlichtlinie. Durch Extrapolation der korrespondierenden Termgruppen von O III ließ sich die Lage der im Spektrum von O I zu erwartenden Termgruppen $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ und $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ abschätzen. Für die erste Gruppe ergab sich der Wellenlängenwert λ 638 mμ, für die zweite λ 289 mμ. Die Entdeckung dieser Liniengruppen wäre aufschlußreich: erstens, um die den Auswahlregeln sowohl für die azimutale als auch für die innere Quantenzahl widersprechende Deutung der grünen Linie zu prüfen und ihre Klassifizierung womöglich durch Kombinationsrelationen zu stützen, zweitens, um das durch ihre Einordnung gefundene Singulettsystem des Sauerstoff-

* L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.

spektrums energetisch gegen die bekannten Systeme der Tripletts und Quintetts festzulegen, drittens, um die Anregungsspannung der Linie zu bestimmen.

Im Laboratorium sind von verschiedener Seite Versuche angestellt worden, diese Gruppen gemeinsam mit der grünen Linie anzuregen unter Bedingungen, bei denen die grüne Linie sehr hell ist. Kaplan* fand im Nachleuchten eines Gemisches von aktivem Stickstoff und Sauerstoff neben der grünen Linie λ 5577,35 eine rote Sauerstofflinie bei λ 6654,8, ohne daß andere sonst starke Sauerstofflinien auftraten, deutete dieselbe in einer späteren Mitteilung aber als Stickstoffbande. Mc Lennan** und seine Mitarbeiter beobachten in einem Sauerstoff-Argongemisch neben der intensiven grünen Linie weitere Linien bei λ 7600 und λ 2978. Sie erscheinen nicht in Entladungen von reinem Sauerstoff und reinem Argon. Da Mc Lennann statt der einfachen Linien Dubletts oder Tripletts mit den Aufspaltungen 67 cm^{-1} und 158 cm^{-1} des Grundterms ^3P von O erwartet, vermutet er in ihnen keine Komponenten der Gruppen $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ und $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$. Anderweitig unternommene Versuche in dieser Richtung haben bisher ebenfalls zu keinem positiven Resultat geführt. Paschen*** faßt das Ergebnis folgendermaßen zusammen: „Mit Sauerstoffröhren hat man im Laboratorium bisher nur die grüne Sauerstofflinie erhalten. Von Linien, welche den übrigen Übergängen entsprechen würden, ist nichts gefunden, obwohl eingehend danach gefahndet ist unter Versuchsbedingungen, unter denen die grüne Linie sehr hell ist. Das Zustandekommen solcher Übergänge von metastabilen Zuständen aus scheint daher von noch unbekannten Bedingungen abhängig zu sein, wodurch auch die Sicherheit des obigen Schlusses (Deutung der grünen Linie als $^1D_2 - {}^1S_0$) berührt würde".

Im Nordlicht beobachtete Vegard**** am 26. Januar 1926 tiefrote Färbung, die durch eine einzige Linie bei λ 6320 verursacht wurde. Vegard berichtet: „Diese Linie hatte eine Stärke von ungefähr derselben Größe wie die grüne Nordlichtlinie, aber keine andere rote Linie war sichtbar". Mc Lennan† ordnet „die Linie" dem Übergang $n = 10$ und $n' = 7$ der ersten positiven Stickstoffgruppe zu. Wir teilen diese Ansicht nicht, denn es ist schwerlich einzusehen, warum gerade diese

* J. Kaplan, Phys. Rev. (2) **31**, 1126, 1928; Nature **121**, 711, 1928; Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 882, 1928.

** J. C. Mc Lennan, Proc. Roy. Soc. **120**, 349, 1928.

*** F. Paschen, Phys. Ber. **10**, 1022, 1929.

**** L. Vegard, Naturw. **15**, 443, 1927; **13**, 541, 1925.

† J. C. Mc Lennan, l. c.

einzelne Bande mit überragender Intensität auftreten sollte, während alle übrigen Banden der ersten positiven Gruppe fehlen. Vielmehr halten wir nach der Beobachtung Vegards durchaus für möglich, daß diese Linie einem Übergang der metastabilen Gruppe $^3P_{0,1,2} - {}^1D_2$ entspricht, in ähnlichem Sinne wie die grüne Nordlichtlinie. Eine gleichzeitig etwa auftretende ultraviolette Sauerstofflinie der Gruppe $^3P_{0,1,2} - {}^1S_0$ wird in der Atmosphäre absorbiert und deshalb nicht beobachtet. Es scheint uns nicht ausgeschlossen, daß McLennans Wellenlänge λ 2978 dieser Gruppe angehört. Die fehlenden Glieder der Gruppen sind möglicherweise so wenig intensiv, daß sie bei der Knappheit des Beobachtungsmaterials der Beobachtung bisher entgangen sind (vgl. ZS. f. Phys. **51**, 468, 1928)*. Vielleicht gibt die Analyse des Sauerstoffbogenspektrums, die an anderer Stelle im Gange ist, Klarheit über die genaue Lage der tiefliegenden metastabilen Terme und die daraus zu ziehenden Folgerungen.

Unsere Beobachtungen am Nachthimmel wurden ursprünglich mit der Absicht unternommen, um im nächtlichen Leuchten hoher Atmosphärenschichten in Göttingen die erwartete rote Sauerstoffstrahlung zwischen tiefliegenden metastabilen Termen nachzuweisen. Dementsprechend wurden die ersten Aufnahmen mit panchromatischen Ilfordplatten gemacht. Als das Ergebnis nach einigen Versuchen negativ blieb, wurden Agfa-Normalplatten mit Pynacyanol für das Rot sensibilisiert. Auch hier ergaben einige Aufnahmen ein negatives Resultat. Ohne aus diesen Vorversuchen Schlüsse auf das Vorhandensein der gesuchten Strahlung zu ziehen, gingen wir systematischer vor und photographierten den grünen Teil des Nachthimmelspektrums, um zunächst einmal überhaupt etwas auf die Platte zu bekommen: die grüne Linie mußte ja ohne Schwierigkeit feststellbar sein. Zur Aufnahme wurden Schleußner-Viridin-Inaloplatten und Agfa-Andresaplatten benutzt. Das Resultat war überraschend! Auf einer Aufnahme, die wie gewöhnlich bei gänzlich diffusem Leuchten des Nachthimmels gemacht worden war, erschienen neben der grünen Linie nach kürzeren Wellen zwei weitere „Linien". Wegen ihrer verhältnismäßigen Breite gegenüber der grünen Linie vermuteten wir, daß es Banden seien. Ihre Messung ergab λ 513 mμ und λ 486 mμ. Ein Vergleich mit den Wellenlängentabellen des Nordlichtspektrums** ergab, daß sicher λ 486 mμ mehrfach im Nordlicht beobachtet worden ist, wahrscheinlich auch λ 513 mμ. Dieser Umstand ließ es aussichtsvoll

* Wir möchten betonen, daß dies nur ein Deutungsversuch ist; eine genaue Wellenlängenbestimmung der roten Nordlicht-„Linie" mag Überraschungen bringen.

** L. Vegard, Handb. d. Radiol. VI, S. 574, 1925; Kaysers Handb. V, S. 56, 1910.

erscheinen, die Frage zu untersuchen, ob die Spektra des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes ähnliche Struktur haben könnten. Obwohl frühere Beobachter diese Frage verneint haben, ermutigte unsere Beobachtung zur Untersuchung, da wir es nicht für ausgeschlossen hielten, daß vielleicht völlig abweichende Intensitätsverhältnisse in beiden Spektren einen Unterschied ihrer Wellenlängenstruktur vorgetäuscht haben könnten. Die Klarlegung dieser Zusammenhänge ist aufschlußreich für unsere Kenntnis der Leuchtvorgänge in hohen Atmosphärenschichten, sowie der kosmischen Vorgänge, die zu ihrer Anregung führen.

Unser Problem hat schon eine Entwicklung durchgemacht. Lord Rayleigh* hat sich als Erster diese Frage vorgelegt. Er kommt zu der Auffassung, daß das Nordlicht und das Nachthimmelleuchten zwei physikalisch verschiedene Phänomene seien. Um die Argumente würdigen zu können, die ihn zu dieser Ansicht führen, wollen wir kurz die wesentlichen Züge schildern, die nach Lord Rayleigh das Nordlicht vom Nachthimmel unterscheiden.

Das Nordlicht und sein Spektrum. Das Polarlicht tritt in scheinbar unregelmäßigen Zeitabständen auf beiden Erdhalbkugeln auf, im allgemeinen in Zonen, die mit der magnetischen Erdachse einen Winkel von etwa 20° bilden. Auf der nördlichen Halbkugel bezeichnet man es als „Nordlicht", auf der südlichen Halbkugel sollte es folgerichtlich als „Südlicht" bezeichnet werden. Nur ausnahmsweise, im Falle erdmagnetischer „Stürme", tritt es auch in allen anderen geographischen Breiten auf. Die gewöhnliche Auffassung über seine Entstehung ist nach eingehenden Untersuchungen Birkelands und Störmers** die, daß das Polarlicht durch Korpuskularstrahlen angeregt wird, die von der Sonne kommen und die durch das erdmagnetische Feld nach den Erdpolen hin abgelenkt werden, noch bevor sie die Erdatmosphäre erreicht haben. Bei ihrem Eindringen in die hohen Atmosphärenschichten regen sie das Polarlicht an.

Das Nordlicht erscheint mit wechselnder Häufigkeit, Intensität, Form und Farbe. Im allgemeinen tritt es im Zusammenhang mit erdmagnetischen Störungen auf, seine Intensität schwankt mit der Größe solcher Störungen. Es wird beobachtet entweder als diffuses, formloses schwaches Leuchten oder in Form leuchtender Strahlen, Bänder, Bogen, Draperien usw.**. Die Formen sind manchmal eine zeitlang beständig, manchmal ändern sie sich

---

* Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **99**, 10, 1921; **100**, 367, 1922; **101**, 114, 1922; **101**, 312, 1923; **103**, 45, 1923; **106**, 117, 1924; **109**, 428, 1925; **119**, 11, 1928; **124**, 395, 1929.

** Vgl. Vegards Bericht, Handb. d. Radiol. VI, S. 505, 1925.

im Laufe von weniger als einer Minute. Auch pulsierende Nordlichter sind beobachtet. Mannigfaltig wie die Formen, sind auch die Farben. Das diffuse, formlose, schwache Nordlicht ist gewöhnlich grünlich. Diese Farbe herrscht im allgemeinen auch vor, wenn bestimmte Formen des Nordlichtes auftreten, aber daneben erscheinen rote, blaue violette und andere Farbtöne, insbesondere an den Stellen, wo das Nordlicht intensiv ist und seine Form sich ändert. — Die Lage des Nordlichtes im Raume ist durch stereo-photogrammetrische Messungen Störmers gut bekannt. Sie schwankt zwischen 77 und 1000 km Höhe.

Tabelle 1. Vegards Tabelle des Nordlichtspektrums. (Vergleich mit Stickstoffbanden.)

Nordlichtspektrallinien mit Spektrograph in Å			Stickstoff-Spektrallinien	
I	II	III	λ	Typus
3135,0	—	—	3135,9	P. B.
3160,0	—	—	3159,2	„
3208,3	—	—	?	—
3284,9	—	—	3285,3	P. B.
3371,3	—	—	3371,5	„
3432,7	—	—	?	—
3467,8	—	—	3468,1	P. B.
3502,9	—	—	3500,5	„
3536,1	—	—	3536,8	„
3576,9	—	—	3577,7	„
3711,1	—	—	3710,7	„
3755,7	—	3758,5	3755,1	„
3805,4	—	3807,0	3805,1	„
3913,8	3913,3	3913,7	3914,4	N. B.
—	—	3941,5	3943,1	P. B.
3998,0	—	4000,4	3998,5	„
4056,2	—	4059,7	4058,7	„
—	—	4182,5	?	„
—	—	4200,0	4201,0	„
4237,8	4236,3	4238,4	4336,3	N. B.
—	4266,8	—	4269,4	P. B.
4277,7	4277,9	4279,0	4278,0	N. B.
—	—	4345,8	4343,8	P. B.
—	—	4378,9	—	—
4421,5	—	4426,5	—	—
—	—	4478,5	—	—
—	—	4552,1	—	—
—	—	4591,9	—	—
4652,7	4651,1	4650,8	4651,2	N. B.
4707,7	4708,7	4708,3	4708,6	„
—	—	4779,2	—	—
—	—	4857,4	—	—
—	5577,2	5578,0	?	—
—	—	5925	wahrsch. N.-Banden	—
—	—	6425		—

P. B.: 2. positive Gruppe; N. B.: 1. negative Gruppe.

Das Spektrum des Nordlichtes ist von vielen Beobachtern seit langem untersucht worden*. Die Wellenlängenmessungen weichen stark voneinander ab. Von älteren Beobachtern scheinen Gyllensköld und Westmann am erfolgreichsten gewesen zu sein. In neuerer Zeit hat sich besonders Vegard** mit dem Studium des Nordlichtes beschäftigt. Die Ergebnisse seiner Wellenlängenmessungen von 1913 bis 1926 sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Außer den in der Tabelle angegebenen Linien erscheinen noch die folgenden: λ 5206, λ 5944, λ 6320, λ 6565. Vegard hat als erster festgestellt, daß ein wesentlicher Teil des Nordlichtspektrums mit der „zweiten positiven Gruppe" und der „ersten negativen Gruppe" des Stickstoffbandenspektrums identisch ist. McLennan und seine Mitarbeiter*** haben erkannt, daß die starke grüne Linie λ 5577 eine Sauerstoffatomlinie ist. Ihre quantentheoretische Deutung auf Grund der Messung ihrer magnetischen Zerlegung und ihre Einordnung in das Termschema des Sauerstoffspektrums erfolgte gleichzeitig und unabhängig durch McLennan, McLeod, Ruedy und den Verfasser***.

Das Nachthimmellicht und sein Spektrum. Wiechert****, Campbell, Lord Rayleigh, Slipher, Babcock und andere haben ein schwach grünliches nächtliches Leuchten hoher Atmosphärenschichten untersucht. Diese Strahlung tritt in allen geographischen Breiten an allen Teilen des klaren oder teilweise bewölkten Nachthimmels auf, unabhängig davon, ob der Mond am Firmament steht oder nicht. Mit dem Spektrographen beobachtet man im allgemeinen nur eine einzige grüne Linie λ 5577,350, wenn Tageslicht und Mondlicht sorgfältig ausgeschaltet sind und Polarlichter mit ihren charakteristischen Formen nicht „zufällig" in niederen Breiten auftreten. Sind Tages- und Mondlicht während der Exposition nicht ganz vermieden, so superponieren sich ihre Spektra in entsprechender Intensität dem Spektrum der hohen Atmosphäre. λ 5577,350 ist die grüne Nachthimmellichtlinie, die mit der bekannten grünen Nordlichtlinie identisch ist. Wiechert in Göttingen, 51,5° n. Br., sieht die Linie

---

* Vgl. Kaysers Handb. V, S. 56, 1910.

** Vgl. Vegards Bericht, l. c.

*** J. C. McLennan usw., Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 138, 1924; **108**, 501, 1925; **114**, 1, 1927: **115**, 515, 1927; **120**, 327, 1928; Phil. Mag. **6**, 558, 1928; H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **57**, 209, 1923; G. Cario, ZS. f. Phys. **42**, 15, 1927; L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.

**** E. Wiechert, Phys. ZS. **3**, 365, 1902; W. W. Campbell, Lick Obs. Bull. **5**, 46, 1908 und Astr. Soc. Pac. **29**, 218, 1917; V. M. Slipher, Astrophys. Journ. **49**, 266, 1919; **55**, 73, 1922; Nature **109**, 85, 1922.

in einer Reihe von Nächten. Ihre Intensität variiert. Es gibt aber auch Nächte, in denen er trotz günstiger äußerer Bedingungen die Linie nicht feststellen kann. Lord Rayleigh in Terling (Engl.), 52° n. Br., beobachtet sie in zwei von drei Nächten. Slipher in Flagstaff (Ariz.), 35° n. Br., macht innerhalb $3\,^1/_2$ Jahre etwa 100 Nachthimmelaufnahmen und findet die Linie auf jeder Platte. — Lord Rayleigh und Slipher beobachten gelegentlich am Nachthimmel neben der grünen Linie je zwei weitere Linien, ersterer bei λ 4210 und λ 4435, letzterer bei λ 4180 und λ 4450*. In neueren Arbeiten filtert Lord Rayleigh das Nachthimmellicht in eine rote, grüne und blaue Komponente und vergleicht ihre Intensitäten, die auf Stationen gemessen sind, welche über den ganzen Erdball verteilt sind. Es schien reizvoll, die Strahlung spektral zu zerlegen und ihren Ursprung festzustellen. Von großem Interesse dabei ist, zu prüfen, ob die Struktur der Spektra des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes eine Unterlage dafür bieten kann, zu entscheiden, ob das Polarlicht und das Leuchten hoher Atmosphärenschichten zwei physikalisch voneinander verschiedene Phänomene sind, oder ob beide Erscheinungen eine gemeinsame physikalische Ursache haben.

Vergleich der Spektra des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes. Lord Rayleigh hat sich eingehend mit der Untersuchung des Nachthimmelspektrums an verschiedenen Beobachtungsorten beschäftigt. In Terling, 52° n. Br., beobachtet er nur die grüne Linie und keine Stickstoffbanden. In den Nordlichtern von Lerwick (Shetlands Inseln), 60° n. Br., findet er neben der grünen Linie die negativen Stickstoffbanden. Die grüne Linie ist stärker als die Banden. Am 14. Mai 1921 zerlegt er in Terling eine im Zusammenhang mit starken erdmagnetischen Störungen auf der ganzen Erde auftretende Aurora. Dabei ist die grüne Linie schwächer als die negativen Stickstoffbanden. Er legt sich darauf die Frage vor, ob die Stickstoffbanden allmählich in die Erscheinung treten, je weiter man von Terling nach Norden vorschreitet, und stellt fest, daß zwar in Beaufront, 55° n. Br., die negativen Stickstoffbanden im Verein mit der grünen Linie ziemlich oft auftreten, kann aber endgültig nicht darüber entscheiden. Lord Rayleighs Ergebnis kann man folgendermaßen zusammenfassen: In der Richtung von Norden nach Süden wird die grüne Linie wahrscheinlich stärker. In der Richtung von Süden nach Norden tritt zuerst nur die grüne Linie auf (Terling). Weiter nach Norden beobachtet man gelegentlich neben der grünen Linie die negativen Stick-

* Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **103**, 45, 1923.

stoffbanden (Beaufront), die im Vergleich zur grünen Linie um so mehr an Intensität gewinnen (Lerwick), je mehr man sich der Nordlichtzone nähert. Im typischen Nordlicht sind die Banden stärker als die grüne Linie (Aurora, 14. Mai 1921). Die Untersuchungen führen Lord Rayleigh zu folgender Gegenüberstellung:

Nordlicht.	Nachthimmellicht.
Zeigt die grüne Linie λ 5577 und das negative Bandenspektrum des Stickstoffs.	Zeigt die grüne Linie λ 5577 ohne das negative Bandenspektrum vom Stickstoff.
Ist meistens beschränkt auf große geographische Breiten, nur gelegentlich herabsteigend in mäßige Breiten.	Erscheint offensichtlich auf der ganzen Erde und ist vielleicht in niederen Breiten sogar stärker.
Zeigt oft charakteristiche Formen, wie Bogen, Draperien usw. Ändert Form und Farbe im Laufe einer Minute oder weniger.	Es bedeckt den Himmel gleichmäßig.

Dies führt Lord Rayleigh zu dem Schluß*: „that the polar aurora is a distinct phenomenon incapable of being classified in the same scheme of frequency distribution of the luminous intensity".

Einen weiteren Hinweis für seine Auffassung sieht Lord Rayleigh in dem Resultat eines statistischen Vergleiches der Intensitäten des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes. Unter Zugrundelegung einer Gaußschen Verteilung** bei einer versuchsweisen gleichen Klassifikation der beiden Phänomene kommt er zu dem Ergebnis, daß die beobachtete Verteilung gleiche Klassifizierung verbietet.

Er verkennt nicht, daß die beiden Phänomene mancherlei gemeinsame Züge haben, und faßt zusammen: „It may seem an arbitrary procedure to distinguish two separate phenomena when there is so much in common, and I know from correspondence and otherwise, that some scientific men are unwilling to admit it. Nevertheless, after further experiments and study, I am more than ever convinced that it is necessary".

Eigene experimentelle Untersuchungen. Wiechert*** hat als erster die grüne Nordlichtlinie am Nachthimmel beobachtet. Seine

* Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **119**, 29, 33, 1929.

** Es erscheint uns fraglich, ob hier eine Gaußsche Verteilung angenommen werden darf.

*** Wiechert, l. c.

Untersuchungen sind in den Jahren 1901 und 1902 in Göttingen ausgeführt. Zur Erzielung einer einfachen und sicheren Beobachtungsmethode ließ er ein Spektroskop von ungewöhnlicher Lichtstärke und in geeigneter Montierung durch die hiesige Firma Voigt und Hochgesang (Inh. R. Brunée) anfertigen. Spaltrohr und Fernrohr haben Linsen (von Steinheil, München) von 27 mm Öffnung und 108 mm Brennweite. Zur Zerlegung des Lichtes wird ein Rutherford-Prisma (von Zeiss, Jena) mit entsprechender Öffnung verwandt. Seine Dispersion zwischen den Fraunhoferschen Linien *C* und *F* beträgt 5° 27′. Eine Linse vor dem Spalt ermöglicht, jede Stelle des Himmels für sich zu untersuchen.

Nachdem zur photographischen Registrierung der Nachthimmelstrahlung das Okular des Instruments durch einen Plattenhalter ersetzt war, wurde der Spektrograph für die vorliegende Untersuchung verwendet*.

Die Beobachtungen wurden nach dem Vorgange Wiecherts auf der Plattform des Hauptgebäudes des Göttinger Physikalischen Instituts, welches im Osten der Stadt auf dem Hainberg liegt, ausgeführt. Ein beständig vorhandener leichter Dunst, welcher teils von dem Getriebe der Stadt herrührt, teils durch die Tallage Göttingens bedingt ist, sowie die Beleuchtung der Stadt waren für Beobachtungen in westlicher und nördlicher Richtung ungünstig. Dagegen war die Atmosphäre in östlicher und südlicher Richtung klar. Deshalb wurde meistens in östlicher, weniger oft in südlicher Richtung beobachtet.

In günstigen Nächten nahm das geübte freie Auge das Nachthimmelleuchten in Form einer geringen Erhellung des Himmels wahr, welche diejenige der Milchstraße in der Regel durchaus nicht erreichte. Die Erhellung war deutlich wahrnehmbar bis zu 20° über dem Horizont, in 45° Höhe war sie nur noch gering. Stets war die Erscheinung ganz diffus, ohne irgendwelche hervortretende Grenzen. Der Lage der maximalen Helligkeit entsprechend, wurde das Spaltrohr des Spektrographen ohne abbildende Linse direkt mit etwa 15° Erhebung nach Osten auf das Firmament gerichtet. Vorher hatten wir uns mittels eines Neonrohres als Lichtquelle überzeugt, daß das Instrument, welches in Fig. 1 abgebildet ist, einwandfrei arbeitete. Die Untersuchung wurde von Anfang August 1928 bis in den Frühling 1929 ausgeführt. Günstige Beobachtungsmonate waren Oktober, November, Januar und Februar. Die äußerst kalten, klaren Winternächte waren besonders für

* Für die freundliche Überlassung möchte ich dem Geophysikalischen Institut bestens danken.

die Beobachtung geeignet. Die Belichtung begann, wenn die Sonne untergegangen war und Dämmerungserscheinungen nicht mehr oder nur schwach vorhanden waren. Morgens bei Beginn der Dämmerung wurde die Belichtung abgebrochen. So kamen Expositionszeiten von 8 bis 9 Stunden heraus. Um sicher zu sein, daß die Belichtung ordnungsgemäß verlaufen war, wurden keine mechanischen Öffner und Schließer vor dem Spalt benutzt, sondern Verf. und sein Assistent bemühten sich abwechselnd persönlich auf den Hainberg, um diese Verrichtungen vorzunehmen.

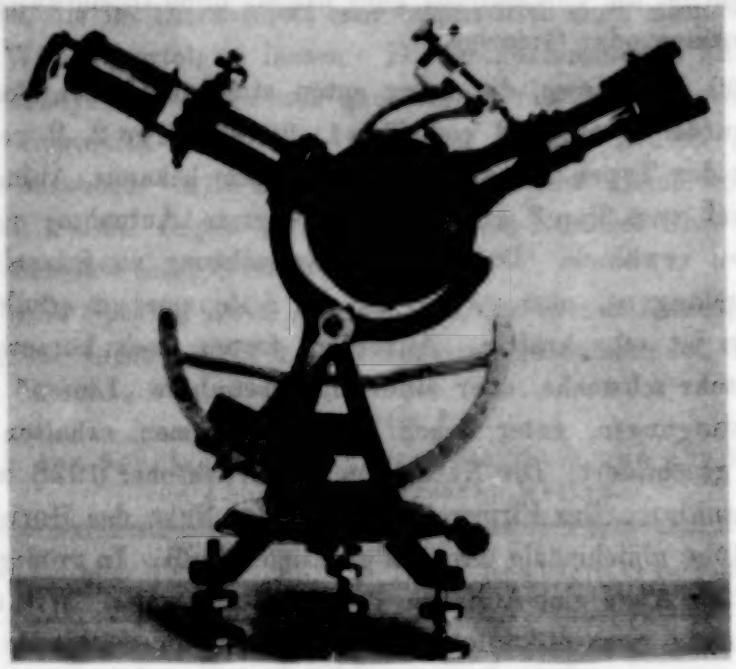


Fig. 1.

Aufnahmen wurden gemacht unter verschiedensten äußeren Bedingungen: bei sternklarem Nachthimmel, bei teilweise bewölktem Firmament bei Mondlicht und am mondlosen Himmel. Zerstreutes Mondlicht erzeugt auf der Platte ein Fraunhoferspektrum. Dieses wurde zunächst nicht störend empfunden, weil die grüne Linie trotzdem sichtbar war. Erst als in einer mondlosen Nacht auf der kurzwelligen Seite der grünen Linie die beiden früher erwähnten (vgl. S. 584) schwachen Banden auftraten, wurde zerstreutes Mondlicht sorgfältig vermieden und alle weiteren Aufnahmen bei praktisch mondlosem Nachthimmel gemacht. Das Zusammentreffen aller wünschbaren äußeren Bedingungen, um eine brauchbare Aufnahme zu erhalten, kommt nicht sehr oft vor. Deshalb muß man dauernd in Bereitschaft sein, um eine sich etwa bietende günstige Gelegenheit nicht zu verpassen.

Beobachtungsergebnisse. Die Aufnahmen, die so erhalten wurden, zerfallen in drei Gruppen:

1. Auf der Platte erscheint nichts.
2. Es erscheint nur die grüne Linie mit wechselnder Intensität.
3. Neben der intensiven grünen Linie erscheinen nach kürzeren Wellen mehr oder weniger zahlreiche äußerst schwache „Linien".

Dabei sei besonders hervorgehoben, daß das freie Auge in den drei Fällen Unterschiede in der schwachen Erhellung des Nachthimmels kaum wahrnimmt: stets ist die Erscheinung ganz diffus, ohne irgendwelche hervortretende Formen oder Grenzen.

Von 50 Aufnahmen, die unter guten atmosphärischen Bedingungen gemacht wurden, waren 18 vom Typ 1, 30 vom Typ 2, 2 vom Typ 3. Aufnahmen der Typen 1 und 2 sind seit langem bekannt, Aufnahmen am Nachthimmel vom Typ 3 sind neu. Die erste Aufnahme vom Typ 3 ist die oben erwähnte. Durch diese Beobachtung zu intensiver Suche angeregt, gelang es, eine zweite bessere Aufnahme zu erhalten. Die grüne Linie ist sehr kräftig. Außerdem treten nach kürzeren Wellen zahlreiche sehr schwache, aber eindeutig erkennbare „Linien" auf. Die Versuchsbedingnngen, unter denen diese Aufnahmen erhalten wurden, seien kurz geschildert: Die Nacht vom 9./10. Oktober 1928 war mondlos und sternklar. Das Firmament war in der Nähe des Horizontes bis etwa 20° Höhe gleichmäßig schwach grünlich erhellt. In größeren Höhen nahm das freie Auge eine Abnahme des Leuchtens wahr. Wie stets, war die Erscheinung ganz diffus, ohne hervortretende Formen oder Grenzen. Belichtungszeit von 9 Uhr abends bis 5 Uhr morgens, also 8 Stunden. Grün empfindliche Schleußner-Viridin-Inaloplatte. Weiter Spalt: 0,6 mm. Das Spaltrohr wurde ohne abbildende Linse direkt auf die Stelle der größten Erhellung bei etwa 15° Höhe gerichtet. Sterne waren in dieser geringen Erhöhung nicht sichtbar. Beobachtung nach Osten. Um zu vermeiden, daß zarte Erscheinungen auf der Platte verdeckt werden könnten, wurde kein Vergleichsspektrum mit auf die Platte aufgenommen.

Deutung der Beobachtungen. Folgerungen. Die Wellenlängen wurden mit einem Zeissschen Komparator gemessen und mit Hilfe der Hartmannschen Formel berechnet. Die „Linien" waren entweder so schwach oder so diffus, daß es nicht möglich war, Bruchteile einer Ångströmeinheit zu messen. Deshalb sind nur die ganzen Ångströmeinheiten angegeben. Die gefundenen Wellenlängenwerte sind in Tabelle 2 mit den Ergebnissen anderer Beobachter

zusammengestellt. Die linke Hälfte der Tabelle enthält Nachthimmellichtbeobachtungen von Slipher, Lord Rayleigh und dem Verf. Während Slipher und Lord Rayleigh im Nachthimmelleuchten außer der grünen Linie λ 5577 nur je zwei weitere Linien beobachten, gelingt es, die Liste der Wellenlängen wesentlich zu vervollständigen, wobei die Beobachtungen Sliphers und Lord Rayleighs bestätigt werden. Die eigenen Messungen reichen nur herab bis λ 3578, offenbar wegen der verhältnismäßig geringen Empfindlichkeit der Viridin-Inaloplatte für das Ultraviolett. Wir sind überzeugt, daß sich die Banden mit Platten, die im Ultraviolett sehr empfindlich sind, noch weiter nach kürzeren Wellen verfolgen lassen. Die eingeklammerten Zahlen hinter den Wellenlängen bedeuten wie gewöhnlich relative Intensitäten. Die Skale ist eingeteilt von 1 bis 10, wobei größere Zahlen größere Intensitäten bedeuten. Alle „Linien" sind ungefähr gleich schwach, nur λ 5130 nnd λ 4860 zeigen neben der starken Nordlichtlinie eine etwas größere Intensität als die übrigen „Linien".

Da beide Spektra ihren Ursprung in der oberen Atmosphäre haben und die grüne Linie λ 5577 beiden Spektren gemeinsam ist, lag es nahe,

Tabelle 2.

Vergleich der Spektra des Nachthimmellichtes und des Nordlichtes von λ 5577 nach kürzeren Wellen.

Im Nachthimmellicht beobachten:			Typ	Im Nordlicht beobachten:			
Slipher in Flagstaff, Arizona, U. S. A., 35° n. Br.	Rayleigh in Terling, Süd-England, 52° n. Br.	Sommer in Göttingen, Deutschland, 51,5° n. Br.		Vegard	Siehe Kaysers Handbuch	Rayleigh	Slipher
λ	λ	λ		λ	λ	λ	λ
5577	5577	5577 (10)	O	5577,2	5577	5578	5577
—	—	5130 (3)		—	5127 G	—	—
—	—	4860 (3)		4857,4	4866 G	—	—
—	—	4709 (1)	N	4708,7	4707 G	4709	—
—	—	4650 (1)	N	4650,8	4642 G	4651	—
—	—	—		—	—	4599	—
—	—	4552 (1)	N	4552,1	4550 W	4554	—
—	—	—		4478,0	4489 W	—	—
4450	4435	4457 (1)		—	4446 G	—	4450
—	—	4422 (1)		4426,2	4424 W	—	—
—	—	—		4378,9	4371 W	—	—
—	—	4278 (1)	N	4277,9	4276 W	4278	4277
—	—	4270 (1)	P	4266,8	4257 G	—	—
—	—	4238 (1)	N	4238,4	4242 W	4236	—
—	4210	4209 (1)		—			—
—	—	4200 (1)	P, N	4200		4199	—

Im Nachthimmellicht beobachten:			Typ	Im Nordlicht beobachten:			
Slipher in Flagstaff, Arizona, U. S. A., 35° n. Br.	Rayleigh in Terling, Süd-England, 52° n. B.	Sommer in Göttingen, Deutschland, 51,5° n. Br.		Vegard	Siehe Kaysers Handbuch	Rayleigh	Slipher
λ	λ	λ		λ	λ	λ	λ
4180	—	4186 (1)		4182,5	—	—	4180
—	—	4166 (1)	N	—	—	4166	—
—	—	4057 (1)	P	4059,7	4057 S	—	—
—	—	3999 (1)	P	3998,0	3996 W	—	—
—	—	3976 (1)		—	3986 W	—	—
—	—	3946 (1)		—	3947 W	—	—
—	—	3943 (1)	P	3941,5	3936 W	—	—
—	—	3916 (1)	N	3913,7	3918 K	3914	3916
—	—	3893 (1)	P	—	3892 K	—	—
—	—	3883 (1)	N	—	3880 W	—	—
—	—	3855 (1)	N	—	3861 W	—	—
—	—	3806 (1)	P	3805,4	3804 W	—	—
—	—	3791 (1)		—	3793 W	—	—
—	—	3755 (1)	P	3755,7	3759 S	—	—
—	—	3738 (1)		—	373 P	—	3740
—	—	3722 (1)		—	—	—	—
—	—	3710 (1)	P	3711,1	3704 W	—	—
—	—	3671 (1)	P	—	—	—	—
—	—	3658 (1)		—	—	—	—
—	—	3642 (1)	P	—	—	—	—
—	—	3630 (1)		—	—	—	—
—	—	3621 (1)		—	—	—	—
—	—	3613 (1)		—	—	—	—
—	—	3608 (1)		—	3607 W	—	—
—	—	3599 (1)		—	—	—	—
—	—	3592 (1)		—	3589 W	—	—
—	—	3582 (1)	N	—	—	—	—
—	—	3578 (1)	P	3576,9	—	—	—
—	—	—		3536,1	—	—	—
—	—	—		3502,9	—	—	—
—	—	—		3467,8	—	—	—
—	—	—		3432,7	—	—	—
—	—	—		3371,3	—	—	—
—	—	—		3284,9	—	—	—
—	—	—		3208,3	—	—	—
—	—	—		3160,0	—	—	—
—	—	—		3135,0	—	—	—

O bedeutet: Sauerstoffatomlinie, N erste negative Stickstoffbande, P zweite positive Stickstoffbande.

die neuen Wellenlängen des Nachthimmellichtes mit dem Spektrum des Nordlichtes zu vergleichen. Das ist in Tabelle 2 geschehen. Die rechte Hälfte der Tabelle enthält zum Vergleich Nordlichtbeobachtungen von Vegard, Lord Rayleigh, Slipher und einer Reihe früherer Beobachter, deren Ergebnisse in Kaysers Handbuch zusammengestellt sind. Man

erkennt, daß eine Reihe Wellenlängen des Nachthimmellichtes innerhalb der zu erwartenden Meßgenauigkeit von einigen Ångström mit den Wellenlängen des Nordlichtes übereinstimmt. Da Vegard im Nordlicht zweifellos wesentliche Teile der zweiten positiven Gruppe des Stickstoffmolekülspektrums sowie der ersten negativen Gruppe des Stickstoffmolekülions festgestellt hat, wurden unsere Messungen mit den vom Laboratorium her gut bekannten „Köpfen" dieser Banden verglichen. Das Ergebnis enthalten die Tabellen 3 und 4.

Im oberen Teil der Tabelle 3 sind die den verschiedenen Oszillationsübergängen entsprechenden Bandenköpfe verzeichnet, wie sie im Laboratorium gemessen sind; darunter zum Vergleich die Messungen Vegards im Nordlicht und zuletzt die eigenen Beobachtungen am Nachthimmel. Man sieht, es treten im Nachthimmellicht im wesentlichen die Banden parallel zur Diagonalreihe auf, die in der Tat als die intensivsten erwartet werden müssen; analog in Tabelle 4 die negativen Stickstoffbanden. Ein Vergleich der verschiedenen Gruppen in Tabelle 3 und Tabelle 4 kann

Tabelle 3.

Stickstoff-Bandenköpfe der zweiten positiven Gruppe.

Beobachtet im Laboratorium:

n' / n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	3371	3577	3805	4059	4344	4666	—	—	—	—	—	—
1	3159	3339	3536	3755	3998	4269	4574	4917	—	—	—	—
2	2977	3136	3309	3500	3710	3942	4201	4490	4814	—	—	—
3	2820	2962	3116	3285	3469	3671	3894	4131	4416	4723	—	—
4	—	2814	2953	3104	3267	3446	3642	3857	4094	4356	4648	4975

Beobachtet im Nordlicht (Vegard):

n' / n	0	1	2	3	4	5	6
0	3371,3	3576,9	3805,4	4059,7	4345,8	—	—
1	3160,0	—	3536,1	3755,7	3998,0	4266,8	—
2	—	3135,0	—	3502,9	3711,1	3941,5	4200,0
3	—	—	—	3284,9	3467,8	—	—

Beobachtet im Nachthimmellicht (Sommer):

n' / n	1	2	3	4	5	6
0	3578	3806	4057	—	—	—
1	—	—	3755	3999	4270	—
2	—	—	—	3710	3943	4200
3	—	—	—	—	3671	3893
4	—	—	—	—	—	3642

Tabelle 4.

Stickstoff-Bandenköpfe der ersten negativen Gruppe.

Beobachtet im Laboratorium:

n' / n	0	1	2	3	4	5	6	7
0	3914	4278	4708	5227	—	—	—	—
1	3581	3884	4237	4651	5150	—	—	—
2	—	3563	3857	4199	4599	5075	—	—
3	—	3298	3548	—	4167	4554	5018	—
4	—	—	3296	—	—	—	4515	4961
5	—	—	—	—	—	—	—	4485

Beobachtet im Nordlicht (Vegard):

n' / n	0	1	2	3
0	3914	4278	—	—
1	—	—	4236,3	4651,1

Beobachtet im Nachthimmellicht (Sommer):

n' / n	0	1	2	3	4	5
0	3916	4278	4709	—	—	—
1	3582	3883	4238	4650	—	—
2	—	—	3855	4200	—	—
3	—	—	—	—	4166	4552

keinen Zweifel darüber lassen, daß eine weitgehende Übereinstimmung der Wellenlängenstruktur des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes besteht und daß die beobachteten Banden wesentliche Teile der zweiten positiven Gruppe und der ersten negativen Gruppe des Stickstoffmoleküls bzw. des Molekülions sind.

Außerdem treten ebenso wie im Nordlicht weitere Linien oder Banden auf, die sich bisher der Klassifizierung widersetzten. Vegard deutet einige dieser Linien als Stickstoffatomlinien. Diese Einordnung hält einer Kritik nicht stand. Auch die neuen Wellenlängen des Nachthimmellichtes enthalten keine Anzeichen dafür, daß darunter Stickstoffatomlinien sind. Ob außer λ 5577 weitere Sauerstoffatomlinien auftreten, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Die nicht eingeordneten Linien des Nachthimmelspektrums und des Nordlichtspektrums enthält Tabelle 2. Es kann sich herausstellen, daß die eine oder andere dieser Linien nicht real ist, da die Intensitäten sehr schwach sind. Sie sind trotzdem in der Tabelle mit aufgeführt, denn es ist leichter, die Linien in solchem Falle später einfach zu streichen, als nicht ganz sicher beobachtete, aber doch reale Linien erneut zu beobachten.

Nachthimmelaufnahmen zur Beobachtung und Messung der grünen Linie sind seit 1901 von verschiedenen Forschern gemacht worden. Man wird sich fragen, warum sich diese neuen Banden solange der Beobachtung entziehen konnten. Dazu ist folgendes zu bemerken:

Die Intensität der Banden ist so gering, daß sie in Göttingen nur in vier von hundert für die Beobachtung günstigen Nächten auf der Platte feststellbar sind*. Von Nordlicht- und Nachthimmeluntersuchungen her weiß man, daß dies Intensitätsverhältnis der grünen Linie zu den Stickstoffbanden stark mit dem Ort der Beobachtung schwankt. In dieser Hinsicht sind die Stickstoffbanden noch empfindlicher als die grüne Linie**. Deshalb kann man a priori nichts darüber ausmachen, ob die Banden am Nachthimmel in Terling 52° n. Br. oder in Flagstaff überhaupt beobachtbar sind. Immerhin läßt der Nachweis einer blauen (und roten) Farbkomponente neben der grünen am Nachthimmel über den ganzen Erdball, die durch Filteruntersuchungen Lord Rayleighs nachgewiesen sind, die Aussicht offen, daß sich ihre spektrale Zerlegung ebenso wie in Göttingen auch an anderen Orten wird messen lassen. Ein weiterer Umstand hindert die Beobachtung der Banden: Slipher und wahrscheinlich auch Lord Rayleigh haben eine ganze Reihe Aufnahmen der grünen Linie gemacht, wobei Mondlicht nicht ganz ausgeschaltet war. In diesem Falle wird natürlich die zarte Erscheinung der Banden durch das Fraunhoferspektrum verdeckt.

In dem Bemühen, die eigenen Beobachtungen durch Beobachtungen anderer zu stützen, kam Verfasser auf den Gedanken, nachzusehen, ob nicht Wiechert im Anschluß an seine erfolgreichen okularen Beobachtungen im Jahre 1901 photographische Aufnahmen der grünen Linie gemacht hat. In der Tat wurden solche Platten im Nachlaß des Verstorbenen gefunden. Prof. Angenheister hatte die Freundlichkeit, mir eine Durchsicht zu gestatten. Bei der sorgfältigen Prüfung des Materials fand sich eine Aufnahme aus dem Jahre 1903, auf welcher sich neben der grünen Linie nach kürzeren Wellen tatsächlich schwache Banden zeigten. Wir vermuteten, daß sie mit unseren Banden identisch seien, was durch Messung bestätigt wurde. Es ergaben sich folgende Wellenlängen:

λ	5577	(6)	O	λ 4275	(1) N
	5128	(2)		4199	(1) N, P
	4859	(2)		4055	(1) P
	4709	(1)	N	3996	(1) P
	4420	(1)		3805	(1) P

* Wegen geringer Intensität der Banden ist die Platte nicht reproduzierbar.

** Vgl. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **103**, 50 1923.

Der Vergleich dieser Wellenlängen mit dem vom Verfasser gemessenen Nachthimmelspektrum in Tabelle 2 läßt keinen Zweifel darüber, daß die Spektra in der Tat identisch sind. Die Wiechertschen Beobachtungen bilden eine eindrucksvolle Bestätigung unserer Ergebnisse*.

Wiechert hat nur okulare Beobachtungen veröffentlicht. Über diese Banden hat er nichts mitgeteilt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sie seiner Beobachtung entgangen sind. Die Wiechertsche Platte trägt folgende Vermerke: Viridinplatte, Himmelslicht 27./28. Oktober 1903, Belichtung von 11 Uhr abends bis 5 Uhr morgens, also 6 Stunden, Polarlicht nicht sehr kräftig, Spalt ungleich weit.

Die Struktur des Nachthimmellichtes oder, wie Wiechert in Annahme der Identität beider Phänomene sich ausdrückt: des Polarlichtes in niederen Breiten charakterisieren Wiechert und der Verfasser in gleicher Weise: „Stets war die Erscheinung ganz diffus, ohne irgendwelche hervortretende Grenzen". In der Polarlichtzone wird beständiges Nordlicht in derselben Form oft beobachtet (vgl. S. 585). Wiechert überschreibt seine Veröffentlichung aus dem Jahre 1902: „Polarlichtbeobachtungen in Göttingen". Daraus geht hervor, daß er das Nachthimmellicht und das Polarlicht als physikalisch identische Phänomene betrachtet hat. Diese Auffassung wird durch unseren Nachweis einer weitgehenden Übereinstimmung ihrer Spektra wesentlich gestützt.

Man könnte einwenden, daß im Wiechertschen und in unserem Falle in diesen Nächten zufällig in Göttingen auftretende typische Nordlichter photographiert worden sind. Das ist ausgeschlossen. Die Wahrscheinlichkeit, in unseren Breiten ein typisches Nordlicht zufällig mit dem Spektrographen zu fassen, ist praktisch gleich Null, zumal da direkt nach Osten beobachtet wurde. Wir sind der Meinung, daß das in der Nordlichtzone oft beobachtete schwach grünliche, diffuse, formlose Nordlicht eine ähnliche Intensitätsverteilung aufweisen wird, wie unser Nachthimmelspektrum. Leider sind solche Untersuchungen, in der Nordlichtzone die Spektra charakteristischer Nordlichter getrennt nach Form, Farbe und Höhe zu photographieren, bisher nicht mit Erfolg ausgeführt

* Anmerkung bei der Korrektur: Nach freundlicher mündlicher Mitteilung ist es kürzlich Herrn Dr. V. M. Slipher im Lowell-Observatory, Flagstaff, Arizona, U. S. A., ebenfalls gelungen, kurz nach Sonnenuntergang und kurz vor Sonnenaufgang in Belichtungszeiten von nur wenigen Minuten neben der grünen Linie die Stickstoffbanden im allabendlichen Nachthimmelleuchten zu photographieren.

worden. Was vorliegt, sind die drei in der Tabelle 1 aufgeführten Spektra von Vegard. Erst wenn umfangreicheres experimentelles Material erarbeitet ist, wird das Nordlichtproblem eine Lösung versprechen.

Das Fehlen der Stickstoffbanden am Nachthimmel in Terling gab Lord Rayleigh erste Veranlassung, das Nachthimmellicht als ein vom Nordlicht physikalisch verschiedenes Phänomen aufzufassen. Als Unterschied zu der Entstehung des Nordlichtes durch korpuskulare Anregung von der Sonne her nimmt er an, daß das Nachthimmelleuchten ein Phosphoreszenzphänomen* sei, und diese Auffassung wird neuerdings dahin detailliert, daß das Nachtleuchten durch nächtlichen Ozonzerfall angeregt werde**. Diese Möglichkeit darf durch die vorliegende Untersuchung nicht als allein wirksam betrachtet werden. Denn beim Ozonzerfall können keine Energien frei werden, die zur Anregung der ersten negativen Stickstoffgruppe führen, die bekanntlich 19,6 Volt beträgt. Energetische Einzelheiten sind aus nebenstehendem Diagramm ersichtlich.

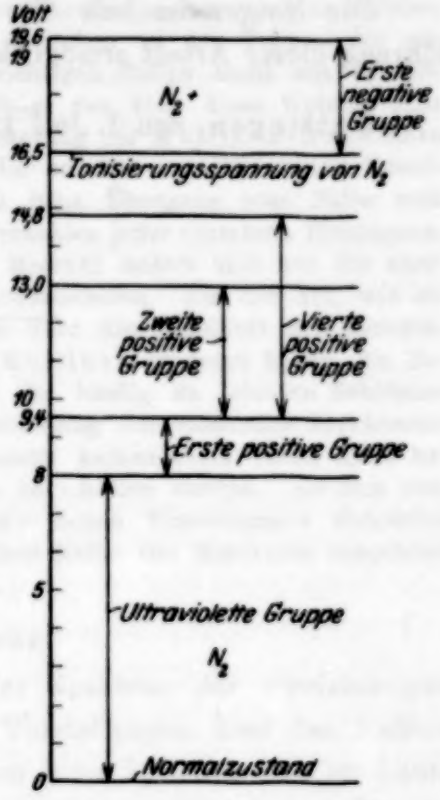


Fig. 2.
Energiediagramm des Stickstoff-Moleküls (Elektronenterme).

Dagegen könnte es wohl denkbar sein, daß nächtlicher Ozonzerfall dazu beiträgt, die grüne Linie, welche nur geringe Anregungsenergie benötigt, zu verstärken. Somit verliert durch unsere Beobachtung weitgehender Übereinstimmung beider Spektra die von Lord Rayleigh vertretene Auffassung, daß das Nordlicht und das Nachthimmellicht zwei physikalisch völlig voneinander verschiedene Phänomene seien, eine wesentliche Stütze. Die übrigen Argumente Lord Rayleighs halten wir nicht für ausreichend, um damit eine physikalisch ver-

* Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **106**, 136, 1924.
** J. Bartels, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 152, 1928.

schiedene Natur des Polarlichtes und des Nachthimmellichtes begründen zu können. Vielmehr neigen wir nach unserer Beobachtung zu der Ansicht, daß das Polarlicht und das Nachthimmellicht eine gemeinsame physikalische Ursache haben. Da von Lord Rayleigh am Nachthimmel auch eine rote Farbkomponente durch Filterexperimente festgestellt ist, besteht Hoffnung, daß sich auch die erste positive Stickstoffgruppe am Nachthimmel wird nachweisen lassen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht.

Göttingen, den 1. Juli 1929.

Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle.

Von **Gerhard Herzberg**, zur Zeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1929.)

Die Zahl der nach Wigner und Witmer aus den Termen der getrennten Atome gruppentheoretisch sich ergebenden Molekülterme ist außerordentlich groß. Mit der Frage, welche von ihnen stabilen Molekülzuständen entsprechen, haben sich die Arbeiten von Heitler und London einerseits und von Mulliken und Hund andererseits beschäftigt. Die auf Grund dieser Theorien vorausgesagten stabilen Zustände der Moleküle und die Zuordnungen derselben zu den Termen der getrennten Atome stimmen in einer Reihe von wichtigen Fällen nicht mit der Erfahrung überein. Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, diese Widersprüche aufzuklären. Dies ist möglich durch eine Erweiterung der Mulliken-Hundschen Methode des Aufbauprinzips der Moleküle. Um zu den experimentellen Zuordnungen zu gelangen, wird angenommen, daß beim Übergang vom Falle weit getrennter Kerne zum Molekül die Molekülquantenzahlen jeder einzelnen Elektronenschale erhalten bleiben. Beim Übergang zum Molekül ändert sich nur die energetische Reihenfolge der verschiedenen Elektronenschalen. Aus der Art, wie sie sich ändert, kann man dann Schlüsse ziehen über die Stabilität der Molekülterme, ohne daß es nötig ist, wie Hund und Mulliken es getan haben, die Beziehung zum vereinigten Atom zu benutzen, die häufig zu falschen Schlüssen führt. Die Heitler-London-Lewissche Vorstellung der bindenden Elektronenpaare, die in der Mulliken-Hundschen Theorie keinen Platz hatte, kann bei der neuen Methode mit gewissen Ergänzungen beibehalten werden. An dem vorliegenden experimentellen Material werden die neuen Vorstellungen diskutiert und insbesondere die Dissoziationsvorgänge einer Reihe von Molekülen eingehend untersucht.

A. Einleitung.

Bei der großen Kompliziertheit der Spektren der zweiatomigen Moleküle ist es kein Wunder, daß die Vorstellungen über den Aufbau dieser Moleküle und das Zustandekommen ihrer Spektren sich im Laufe der außerordentlich raschen Entwicklung stark gewandelt haben. So nahm man auf Grund der fundamentalen Arbeiten von Birge, Mecke und Mulliken noch vor kurzer Zeit an, daß die Elektronenterme, die man bei den verschiedenen Molekülen gefunden hatte, ganz ähnliche Termschemata (Rydbergserien) bilden wie die entsprechender Atome. Wenn hier zunächst auch überraschende Analogien gefunden wurden*, so hat sich doch gezeigt, daß ihre Bedeutung nicht so tief geht, wie man

* In meiner kürzlich erschienenen Arbeit über die CO-Banden (ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929) habe ich selbst noch diese Ansicht stützen zu können geglaubt, R. C. Johnson und R. K. Asundi (Proc. Roy. Soc. **123**, 560, 1929) haben jedoch durch eine Feinstrukturanalyse gezeigt, daß die auf Grund der genannten Analogie gemachte Klassifizierung des neu gefundenen Elektronenterms von CO als ^1D nicht richtig sein kann.

schiedene Natur des Polarlichtes und des Nachthimmellichtes begründen zu können. Vielmehr neigen wir nach unserer Beobachtung zu der Ansicht, daß das Polarlicht und das Nachthimmellicht eine gemeinsame physikalische Ursache haben. Da von Lord Rayleigh am Nachthimmel auch eine rote Farbkomponente durch Filterexperimente festgestellt ist, besteht Hoffnung, daß sich auch die erste positive Stickstoffgruppe am Nachthimmel wird nachweisen lassen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht.

Göttingen, den 1. Juli 1929.

Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle.

Von **Gerhard Herzberg**, zur Zeit in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1929.)

Die Zahl der nach Wigner und Witmer aus den Termen der getrennten Atome gruppentheoretisch sich ergebenden Molekülterme ist außerordentlich groß. Mit der Frage, welche von ihnen stabilen Molekülzuständen entsprechen, haben sich die Arbeiten von Heitler und London einerseits und von Mulliken und Hund andererseits beschäftigt. Die auf Grund dieser Theorien vorausgesagten stabilen Zustände der Moleküle und die Zuordnungen derselben zu den Termen der getrennten Atome stimmen in einer Reihe von wichtigen Fällen nicht mit der Erfahrung überein. Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, diese Widersprüche aufzuklären. Dies ist möglich durch eine Erweiterung der Mulliken-Hundschen Methode des Aufbauprinzips der Moleküle. Um zu den experimentellen Zuordnungen zu gelangen, wird angenommen, daß beim Übergang vom Falle weit getrennter Kerne zum Molekül die Molekülquantenzahlen jeder einzelnen Elektronenschale erhalten bleiben. Beim Übergang zum Molekül ändert sich nur die energetische Reihenfolge der verschiedenen Elektronenschalen. Aus der Art, wie sie sich ändert, kann man dann Schlüsse ziehen über die Stabilität der Molekülterme, ohne daß es nötig ist, wie Hund und Mulliken es getan haben, die Beziehung zum vereinigten Atom zu benutzen, die häufig zu falschen Schlüssen führt. Die Heitler-London-Lewissche Vorstellung der bindenden Elektronenpaare, die in der Mulliken-Hundschen Theorie keinen Platz hatte, kann bei der neuen Methode mit gewissen Ergänzungen beibehalten werden. An dem vorliegenden experimentellen Material werden die neuen Vorstellungen diskutiert und insbesondere die Dissoziationsvorgänge einer Reihe von Molekülen eingehend untersucht.

A. Einleitung.

Bei der großen Kompliziertheit der Spektren der zweiatomigen Moleküle ist es kein Wunder, daß die Vorstellungen über den Aufbau dieser Moleküle und das Zustandekommen ihrer Spektren sich im Laufe der außerordentlich raschen Entwicklung stark gewandelt haben. So nahm man auf Grund der fundamentalen Arbeiten von Birge, Mecke und Mulliken noch vor kurzer Zeit an, daß die Elektronenterme, die man bei den verschiedenen Molekülen gefunden hatte, ganz ähnliche Termschemata (Rydbergserien) bilden wie die entsprechender Atome. Wenn hier zunächst auch überraschende Analogien gefunden wurden*, so hat sich doch gezeigt, daß ihre Bedeutung nicht so tief geht, wie man

* In meiner kürzlich erschienenen Arbeit über die CO-Banden (ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929) habe ich selbst noch diese Ansicht stützen zu können geglaubt, R. C. Johnson und R. K. Asundi (Proc. Roy. Soc. **123**, 560, 1929) haben jedoch durch eine Feinstrukturanalyse gezeigt, daß die auf Grund der genannten Analogie gemachte Klassifizierung des neu gefundenen Elektronenterms von CO als ^1D nicht richtig sein kann.

ursprünglich annahm. Die neuen bedeutungsvollen Arbeiten von Mulliken, Hund, Wigner und Witmer* zeigen, daß die Zahl der Terme eines Moleküls im allgemeinen sehr viel größer und die Anordnung derselben häufig ganz anders ist als in einem „entsprechenden" Atom. Auch die Art der Elektronenübergänge ist unter Umständen ganz anders, wie z. B. bei den Molekülen BeF, CN usw. (siehe weiter unten).

Ebenso wie hier die Zuordnung der Molekülterme zu denen des „entsprechenden" Atoms sich nicht als eindeutig erwiesen hat, hat sich weiterhin gezeigt, daß auch die Zuordnung zu den Termen der getrennten Atome anders ist, als man bisher annahm. In Übereinstimmung mit den bis dahin vorliegenden Experimenten hatte zunächst Franck** (und daran anschließend an weiterem experimentellen Material Birge und Sponer*** u. a.) die Annahme gemacht, daß die Normalzustände von Atommolekülen bei Steigerung der Schwingungsquanten in normale Atome dissoziieren, während angeregte Molekülzustände mindestens ein angeregtes Atom geben sollten. Es zeigte sich jedoch, zuerst bei N_2^+ und CN****, daß dies nicht allgemein der Fall ist, daß vielmehr in diesen und anderen Fällen vom Grundzustand aus eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom erfolgt, während normale Atome sich von einem oder mehreren angeregten Molekülzuständen aus ergeben. Wie W. Heitler und der Verfasser† gezeigt haben, ist die sich so experimentell ergebende Zuordnung gerade die, die von der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren chemischen Bindung gefordert wird. Obwohl es sich hier ganz zweifellos um homöopolare Moleküle handelt, kann man sie also, im Prinzip jedenfalls, durch Lichtabsorption in normale Atome zerlegen, eine Eigenschaft, die Franck und seine Mitarbeiter†† bisher als charakteristischen Unterschied der Ionenmoleküle von den Atommolekülen angesehen haben. Sie ist also jetzt nur noch als notwendig und nicht mehr als hinreichend für das Vorliegen eines Ionenmoleküls zu betrachten. Die von Franck durchgeführte prinzipielle Unterscheidung zwischen Ionenmolekülen und Atommolekülen (Dissoziieren in Ionen bzw. Atome, normale oder an-

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 761, 1928; F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928; E. Wigner und E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 859, 1928.

** J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

*** R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

**** G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928 und ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929.

† W. Heitler und G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929. Im folgenden mit I zitiert.

†† Vgl. den zusammenfassenden Bericht von H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 75, 1927.

geregte, vom Grundzustand aus) wird dadurch jedoch in keiner Weise berührt*. Sie ist vielmehr in allen Fällen möglich (siehe weiter unten).

Theoretisch ist das Problem der Zuordnung der Molekülterme zu denen der getrennten Atome in den oben genannten Arbeiten von Mulliken, Hund, Wigner und Witmer behandelt worden.

Man hat hier zwei verschiedene Fragen zu unterscheiden:

1. Welche Molekülterme entstehen aus zwei bestimmten Termen der getrennten Atome?

2. Wie ist die energetische Lage der erhaltenen Terme, welche von ihnen sind stabile Molekülzustände, welche insbesondere entsprechen den meist allein beobachteten tiefliegenden Termen des Moleküls?

Eine vollständige Molekültheorie hat natürlich beide Fragen zu beantworten. Wigner und Witmer haben sich vor allem mit der ersten Frage beschäftigt und hierauf auf Grund gruppentheoretischer Überlegungen eine eindeutige quantenmechanische Antwort gegeben. Das Resultat ist, abgesehen von einigen Ergänzungen, identisch mit der schon von Hund** gegebenen Vorschrift der Addition der Komponenten m_1 und m_2 der Gesamtimpulse l_1 bzw. l_2 der beiden Atome in Richtung der Kernverbindunglinie (bei Vernachlässigung des Spins). Die Summe $i_l = m_1 + m_2$ ist die Komponente des Elektronenimpulses des Moleküls in der Kernverbindungslinie und ist maßgebend für die Art des Molekülterms ($i_l = 0$ Σ-Term, $i_l = 1$ Π-Term, $i_l = 2$ Δ-Term usf.). Das resultierende Spinmoment des Moleküls und damit die Multiplizität des Molekülterms ergibt sich durch vektorielle Addition der Spinmomente der getrennten Atome.

Die Zahl der auf diese Weise aus zwei bestimmten Atomtermen sich ergebenden Molekülterme ist oft sehr groß*** wegen der verschiedenen möglichen Orientierungen der Bahnimpuls- und Spinvektoren und wird dadurch, daß prinzipiell alle möglichen Kombinationen von Atomtermen zur Molekülbildung in Betracht kommen****, noch außerordentlich vergrößert.

Die gegenseitige Lage aller dieser Terme im Molekül ist, wie gesagt, durch die Wigner-Witmersche Theorie gar nicht festgelegt. Zur

---

* Vgl. hierzu auch K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927.

*** Aus zwei ^3P-Atomen z. B. ergeben sich 18 Molekülterme, drei Σ-, zwei Π- und ein Δ-Term, jeder einmal als Singulett, einmal als Triplett und einmal als Quintett.

**** Auch höher angeregte Terme derselben sind dabei keineswegs ausgeschlossen (siehe das Beispiel des NO).

Beantwortung dieser zweiten Frage sind verschiedene Wege eingeschlagen worden, die zum Teil zu wesentlich verschiedenen Zuordnungen der tiefen Terme einer Reihe von Molekülen zu denen der getrennten Atome führen, wenn sie natürlich auch alle mit der Wigner-Witmerschen Theorie in Übereinstimmung bleiben, die eine so große Zahl von Möglichkeiten offen läßt.

a) Zuerst haben Heitler und London, aber nur für großen Kernabstand, eine strenge quantenmechanische Berechnung der Terme selbst durchgeführt. Das bekannte Ergebnis ist: ein Molekül ist um so fester gebunden, je mehr neue Elektronenpaare bei der Molekülbildung gebildet worden sind*, d. h. von den verschiedenen Molekültermen, die aus zwei bestimmten Atomtermen entstehen können, liegen die mit kleinster Multiplizität am tiefsten, die mit größter Multiplizität am höchsten (Abstoßung)**. Man gelangt also auf diesem quantenmechanischen Wege im wesentlichen zu der Lewisschen Elektronenpaartheorie der Valenz. Auf diese Weise läßt sich zwar von einer ganzen Reihe von gruppentheoretisch möglichen Termen angeben, ob sie hoch oder tief liegen, aber eine eindeutige Beantwortung der obigen zweiten Frage ist nicht möglich, insbesondere, da die Theorie bisher nicht sagt, wie die Reihenfolge der Terme gleicher Multiplizität ist (ob Σ-Terme oder Π-Terme tiefer liegen usw.)***.

b) Eine ganz andere Methode, der eine strenge quantenmechanische Begründung fehlt, haben Mulliken und Hund gewählt Um die tiefen Terme des Moleküls zu ermitteln, machen sie nicht den Umweg über die getrennten Atome, sondern versuchen, sie direkt mit Hilfe eines Aufbauprinzips der Moleküle analog dem Bohrschen der Atome zu erhalten und behandeln dann erst nachträglich die Beziehung zu den getrennten Atomen. Diese Methode hat den großen Vorzug, daß sie ohne weiteres die fundamentale Tatsache erklärt, von der die ganze neue Entwicklung ihren

---

* Abgesehen von gewissen begründeten Ausnahmen (Alkalimoleküle, siehe Abschnitt D) scheint ganz roh die Regel zu gelten, daß jedes bei der Bindung neu gebildete Elektronenpaar einen Beitrag von etwa 3 bis 4 Volt zur Dissoziationswärme gibt.

** Dies gilt nur für die Grundzustände der Atome und ist explizite nachgewiesen nur, wenn es S-Zustände sind. Bei gleichen Atomen entstehen aus einem normalen und einem angeregten auch tiefliegende Terme hoher Multiplizität wegen der zur Austauschentartung hinzukommenden Resonanzentartung (vgl. Hylleraas, ZS. f. Phys. **51**, 150, 1928).

*** Auch die Reihenfolge der aus verschiedenen Atomtermen sich ergebenden Molekülterme im Molekül ist durch die Theorie nicht festgelegt, da sie ja nur für großen Kernabstand gilt.

Ausgang genommen hatte* und die nach Wigner und Witmer ebenso wie nach Heitler und London ganz unverständlich ist, die Tatsache nämlich, daß verschiedene Moleküle mit gleicher Elektronenzahl ganz ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen, obwohl sie aus ganz verschiedenen Atomen bzw. Atomtermen entstanden sind. So z. B. N_2 und CO, die bekanntlich in vielen Eigenschaften so sehr ähnlich sind**, obwohl N_2 aus zwei ^4S N-Atomen entsteht, während CO aus C ^3P und O ^3P entsteht. Analoges gilt für die spektroskopisch sehr ähnlichen Moleküle N_2^+, CN, CO^+ und BO. Wenn die Kerne nicht zu verschieden sind, so sind nach dem Mulliken-Hundschen Aufbauprinzip die tiefen Terme des Moleküls nur durch die Elektronenzahl und nicht durch die Art der Kerne bedingt, und damit sind die genannten Ähnlichkeiten sofort erklärt. Die Heitler-Londonsche Methode hat demgegenüber den Vorteil, daß sie das Verhalten der getrennten Atome gegeneinander, ihre freien Valenzen, die ja Atomeigenschaften sind, und deren Betätigung besser wiedergibt.

Um zu dem Aufbauprinzip zu gelangen, müssen Mulliken und Hund, ebenso wie es Bohr bei den Atomen getan hatte, den einzelnen Elektronen im Molekül besondere Quantenzahlen zuschreiben, die natürlich andere sind als in einem Atom. Auch bei den einzelnen Elektronen ist ebenso wie beim Gesamtterm jetzt statt des Bahnimpulses selbst nur die Komponente m_τ desselben in Richtung der Kernverbindungslinie wesentlich*** (den Werten $m_\tau = 0, 1, 2 \ldots$ entsprechen $\sigma, \pi, \delta \ldots$-Elektronen). Zur Unterscheidung nichtäquivalenter Elektronen haben Mulliken und Hund außerdem noch die Quantenzahlen, die die Elektronen im vereinigten Atom haben, eingeführt.

Durch die Reihenfolge der verschiedenen Elektronenschalen im Molekül sind dann ebenso wie im Atom für jedes Molekül die tiefen Terme und ihre gegenseitige Lage bestimmt. Diese Reihenfolge ist von Mulliken empirisch ermittelt worden. Hund hat versucht, sie für verschiedene Kopplungsfälle (b nahe, e weite Kerne) theoretisch zu erhalten, wobei allerdings vielfach noch eine gewisse Willkür bleibt.

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

** Vgl. auch die besonders auffallende Ähnlichkeit der Wirkungsquerschnittkurven gegenüber langsamen Elektronen (s. E. Brüche, Naturwiss. **17**, 252, 1929).

*** Wir benutzen im folgenden die von Hund eingeführte und in seiner neuesten Arbeit auch von Mulliken angenommene Bezeichnungsweise; nur um Unterindizes zu vermeiden, schreiben wir statt i_{l_τ} m_τ, da es sich ja im wesentlichen um die magnetischen Quantenzahlen handelt.

Die auf diese Weise erhaltenen tiefen Terme des Moleküls sind natürlich keineswegs alle stabile Molekülterme*, denn wie bei den Atomen ergibt sich aus dem Aufbauprinzip nur die gegenseitige Lage der Elektronenterme des Moleküls für den betrachteten Kernabstand (festgehaltene Kerne). Wie sich die Kerne unter dem Einfluß der betrachteten Elektronenkonfiguration verhalten, ob sie sich anziehen, abstoßen oder im Gleichgewicht sind, darüber ist durch dieses Aufbauprinzip zunächst gar nichts gesagt. Dazu ist es vor allem notwendig, die Beziehung zu den getrennten Atomen zu untersuchen.

B. Zuordnungsregeln.

Hund ordnet die verschiedenen in den Kopplungsfällen b bis e sich ergebenden tiefen Molekülterme einander und den Termen der getrennten

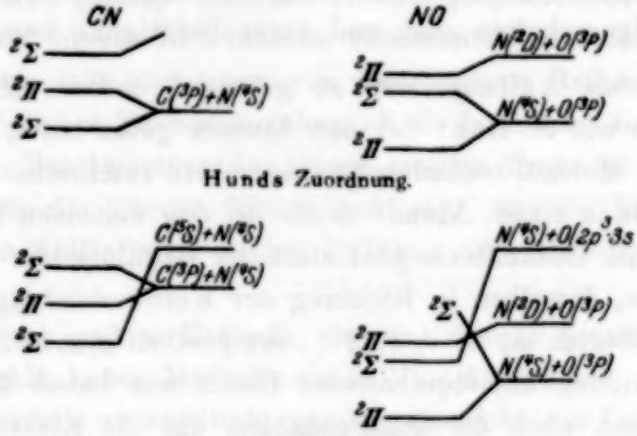


Fig. 1.

Atome bzw. des vereinigten Atoms so zu, daß Überschneidungen der Potentialkurven nur dann stattfinden, wenn dies zur Erhaltung des Charakters derselben (Multiplizität, Komponente des Bahnimpulses in der Kernverbindungslinie und bei gleichen Kernen Symmetrie in den Kernen) unbedingt notwendig ist. Überschneidungen von gleichartigen Termen sollen also danach nicht stattfinden. Zu diesem Zuordnungsverfahren gelangt Hund auf Grund der Forderung streng adiabatischer Änderung des Kernabstandes, derart, daß diese Änderung unendlich langsam erfolgt, und daß nach jeder infinitesimalen Wegstrecke die notwendige Energie ab- oder zugeführt wird. Dieser Art der Zuordnung entspricht offenbar

* Bei H_2 z. B. ergibt sich als tiefliegender Term auch $1s\sigma\ 2p\sigma\ ^3\Sigma$, der sicher Abstoßung bedeutet (siehe Heitler und London), während andererseits sowohl tiefer wie auch wesentlich höher stabile H_2-Terme liegen.

kein experimentell bekannter Vorgang. Die experimentellen Zuordnungen beruhen auf der Franckschen Methode der Konvergenzstellen der Schwingungsquanten. Im allgemeinen ist allerdings zu erwarten, daß beide Methoden zu denselben Zuordnungen führen. Nur wenn zwei gleichartige Terme bei irgendeinem Kernabstand einander sehr nahe kommen, wird man mit der Möglichkeit von Unterschieden in der Zuordnung rechnen müssen, je nachdem mit welcher Geschwindigkeit dieser Punkt durchlaufen wird* (bei der Franckschen Methode erfolgt ja das Zusammenführen der Atome im allgemeinen im Gegensatz zu Hunds Verfahren mit großer Geschwindigkeit, siehe weiter unten). In der Tat zeigen sich nun in einer Reihe solcher Fälle Unterschiede der experimentellen Zuordnungen gegenüber den nach Hund zu erwartenden. Wir wollen hier nur kurz auf zwei besonders charakteristische Fälle hinweisen. In der Fig. 1 ist das von Hund gegebene Zuordnungsschema für CN und NO noch einmal wiedergegeben und darunter dasjenige, das sich experimentell ergibt**. Man erkennt sofort, daß hier bei der experimentellen Zuordnung Überschneidungen von gleichartigen Termen (in beiden Fällen $^2\Sigma$) auftreten, die bei der Hundschen Zuordnung nicht auftreten dürfen und naturgemäß auch ohne weiteres zu vermeiden wären. Dabei ist zu betonen, daß diese Überschneidungen experimentell durchaus gesichert scheinen. Besonders auffallend ist die Überschneidung bei NO, wo vom ersten angeregten Zustand des Moleküls aus gruppentheoretisch die Möglichkeit der Dissoziation in zwei normale Atome besteht, während in Wirklichkeit eine Dissoziation in ein normales N- und ein sehr stark angeregtes O-Atom (Anregung der Hauptquantenzahl) erfolgt***.

Dieselben Schwierigkeiten bestehen für das Mullikensche Zuordnungsverfahren, der in den meisten Fällen implizite**** die Hundsche Zuordnungsregel annimmt, nur außerdem noch annimmt, daß beim Übergang von den getrennten Atomen zum Molekül die Zahl der σ, π...-Elektronen erhalten bleibt (σ_{l_τ} conservation rule), derart, daß, um dieser letzten Regel zu genügen, unter Umständen auch Überschneidungen von gleichartigen Termen vorkommen können. Man überzeugt sich aber leicht, daß bei dem oben genannten Beispiel (und auch in anderen Fällen) bei beiden

---

* Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu auch J. v. Neumann und E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929.

** Ähnlich wie bei CN ist es auch bei N_2^+, CO^+ und BO (siehe I).

*** Die Schwingungsterme sind noch über den Punkt hinaus verfolgt worden, der der Dissoziation in normale Atome entsprechen würde.

**** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 762, 1928.

Zuordnungen die genannte Regel erfüllt ist, so daß auch damit die experimentell beobachtete Zuordnung nicht vorauszusehen ist.

Da das Hundsche und das Mullikensche Zuordnungsverfahren also die experimentellen Zuordnungen nicht eindeutig wiedergeben, handelt es sich jetzt darum, eine solche theoretische Zuordnungsregel zu finden, die zu mit der Erfahrung übereinstimmenden Zuordnungen führt. Wie wir gesehen haben, genügt die Mullikensche Einschränkung der Hundschen Forderung, daß keine Überschneidungen gleichartiger Terme stattfinden, hierzu noch nicht. Wir machen daher die viel weitergehende Annahme, daß beim Übergang von den getrennten Atomen zum Molekül nicht nur die Anzahl der σ, π...-Elektronen, sondern alle Molekülquantenzahlen derselben erhalten bleiben. Gemäß dieser Annahme sollen sich also bei sukzessiver Steigerung der Schwingungsquanten des Moleküls in einem bestimmten Zustand nicht die Quantenzahlen der einzelnen Elektronen, sondern nur ihre energetische Reihenfolge ändern, so daß demnach die Terme gleicher Elektronenkonfiguration einander zuzuordnen sind.

Diese Zuordnungsregel wird durch folgende Überlegungen nahegelegt:

1. Es hat offenbar einen Sinn zu sagen, daß in gewissen Molekülen die Kerne ihre K-Elektronen, in anderen auch ihre L-Elektronen behalten. Es liegt da nahe, anzunehmen, daß man auch von den übrigen Elektronen sagen kann, zu welchen Elektronen sie im Molekül werden, daß mit anderen Worten auch diese mit Quantenzahlen so numerierbar sind, daß diese Quantenzahlen sich bei Änderung des Kernabstandes nicht ändern.

2. Hierfür spricht auch folgende Überlegung: Im Grundzustand von N_2 hat man drei bindende Elektronenpaare (die sechs $2p$-Elektronen der getrennten Atome)*. Durch Fortnahme des am leichtesten gebundenen Elektrons entsteht daraus der Grundzustand von N_2^+, der ebenfalls drei bindende Elektronenpaare hat (siehe I). Er dissoziiert nämlich nicht in ein normales Atom und ein normales Ion (dann wären nur zwei bindende Elektronenpaare vorhanden), sondern in ein normales Atom und ein Ion, bei dem ein Elektron aus der L_1- in die L_2-Schale gebracht ist. Dieser Zustand entsteht also aus dem Grundzustand von N_2 durch Fortnahme eines Elektrons, das bei weiten Kernen L_1-Elektron ist, während man durch Fortnahme eines Elektrons, das bei weiten Kernen L_2-Elektron ist

* Auch diese allgemein übliche Ausdrucksweise setzt implizite voraus, daß auch im Molekül die Elektronenquantenzahlen der getrennten Atome eine gewisse Bedeutung haben, d. h. wiederum, daß man den Elektronen solche Quantenzahlen zuschreiben kann, die sich beim Übergang von den getrennten Atomen zum Molekül nicht ändern.

(bindendes Elektron), einen angeregten Zustand von N_2^+ erhält, der dann in ein normales Atom und ein normales Ion dissoziiert. Man kann also hier schließen, daß das am leichtesten gebundene Elektron von N_2 bei weiten Kernen ein L_1-Elektron ist (dann also nicht am leichtesten gebunden ist), kann also wieder bei nahen und weiten Kernen einem Elektron dieselben Quantenzahlen zuschreiben.

3. Ferner können wir eine Überlegung von Franck (nach freundlicher mündlicher Mitteilung) anführen, die besonders deutlich macht, warum die von uns gewählte Zuordnungsregel gerade die empirischen Zuordnungen so gut wiedergibt, im Gegensatz zu der Hundschen Zuordnungsregel, die nur für ein streng adiabatisches Zusammenführen der Kerne gilt.

Betrachten wir zwei gleichartige Molekülzustände, die sich in der genannten Weise überschneiden (s. Fig. 2). Befindet sich das Molekül in einem sehr hoch angeregten Schwingungszustand des einen Elektronenzustandes (AB), so werden die beiden Kerne zwischen A und B, d. h. zwischen großem und kleinem Kernabstand, hin und her schwingen*. Es ist kein Grund einzusehen, warum sich bei dieser Schwingungsbewegung irgendeine Elektronenquantenzahl ändern, irgend ein Quantensprung stattfinden soll. Da im allgemeinen kein Schwingungsniveau des einen Elektronenzustandes mit einem des anderen zusammenfallen wird (s. die Figur), kann ein Übergang von einem in den anderen Zustand nur unter Ausstrahlung vor sich gehen. Nur wenn das betrachtete Schwingungsniveau des einen Zustandes in einen kontinuierlichen Bereich des anderen fällt, kann ein strahlungsloser Übergang stattfinden, der jedoch nach den bekannten Ergebnissen über die Prädissoziation durch Wahl eines genügend hoch liegenden Ausgangszustandes beliebig unwahrscheinlich gemacht werden kann. Wenn keine Ausstrahlung oder Prädissoziation stattfindet, so durchläuft das Molekül bei der genannten Schwingungsbewegung auch die Kopplungsfälle, die den tiefen Schwingungszuständen (a, b) entsprechen, wie gesagt, ohne Änderung aller Elektronenquantenzahlen. Da aber die hohen Schwingungszustände aus den tiefen durch Extrapolation erhalten werden

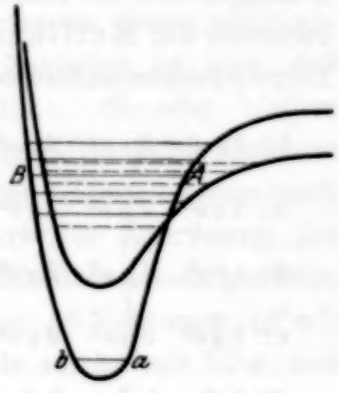


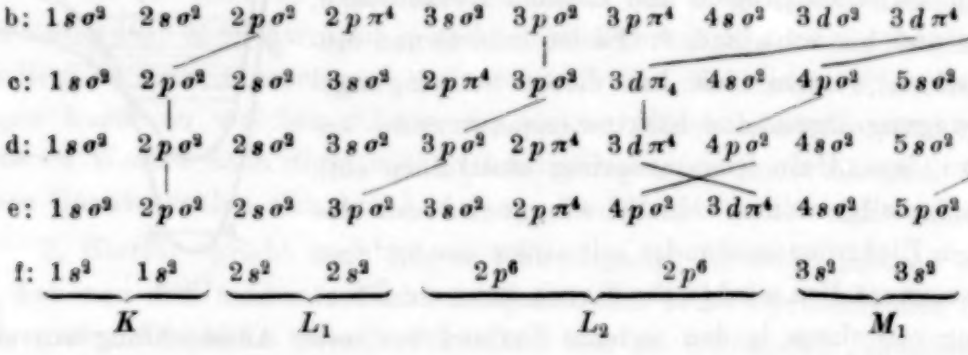
Fig. 2.

* Strenggenommen müßten wir ein Wellenpaket, das durch Überlagerung verschiedener benachbarter Schwingungsquanten entsteht, betrachten.

können bzw. mit diesen auf derselben glatten Kurve liegen, folgt, daß gerade das Verfahren der Konvergenzstellen die Zuordnung liefert, die man durch die Forderung der Erhaltung aller Elektronenquantenzahlen erhält.

Durch diese Überlegung ist auch die prinzipielle Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Ionen- und Atommolekülen nach Franck, wie wir sie oben angegeben haben, gesichert.

4. Schließlich spricht der Erfolg für unsere Zuordnungsregel. Wie in Abschnitt D auseinandergesetzt werden wird, liefert sie nicht nur in den oben genannten Beispielen, bei denen die Mulliken-Hundsche Zuordnungsregel versagt, die experimentellen Ergebnisse, sondern auch in allen anderen Fällen, soweit sie bisher untersucht sind und soweit sich überhaupt eindeutige Aussagen machen lassen. Es spricht ferner für die Zuordnungsregel, daß sie gleichzeitig in vielen Fällen zu eindeutigen Aussagen über die Bindungsfestigkeit führt, und daß sie den Zusammenhang zwischen der Mulliken-Hundschen Theorie einerseits und der Heitler-Londonschen andererseits, der bisher ganz unklar war, aufzuklären scheint.



Das obige Schema des Elektronenaufbaues der Moleküle für verschiedene Kopplungsfälle, das wir dem Folgenden zugrunde legen wollen, weicht an einigen Stellen von dem von Hund gegebenen ab, jedoch, wie man sich leicht überzeugt, nur an solchen Stellen, an denen nach der Hundschen Ableitung noch eine Willkür geblieben ist. Diese Änderungen sind natürlich so gewählt, daß sie eine möglichst gute Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben*. Wir haben unter f außerdem noch die Quantenzahlen angegeben, die die Elektronen in den vollkommen ge-

* Es ist aber zu betonen, daß zwar allein schon durch diese Änderungen einige experimentelle Tatsachen besser erklärt werden können als mit der Hundschen Reihenfolge (siehe die Beispiele), daß aber die oben genannten Tatsachen und viele andere erst durch Annahme der obigen neuen Zuordnungsregel sich ergeben.

trennten Atomen haben. Es ist klar, daß bei weiten Kernen (e) die ersten vier Elektronen die K-Elektronen, die nächsten vier die L_1-Elektronen, die nächsten 12 die L_2-Elektronen usw. der getrennten Atome sind. Die Schalen, die diese Gruppen von Elektronen bilden, sind also bei weitem Kernabstand äquivalent. Das gilt natürlich nur für gleiche oder nahezu gleiche Kerne (siehe Hund), und auf diesen Fall beschränken wir alle folgenden Ausführungen.

Während bei Annahme unserer Hauptzuordnungsregel die Beziehung zwischen den verschiedenen Kopplungsfällen ganz eindeutig gegeben ist, ist die Beziehung vom Kopplungsfalle e zu den getrennten Atomen durch das soeben Gesagte noch nicht eindeutig festgelegt. Nur beim Zusammenführen von Atomen mit nur abgeschlossenen Schalen kann auf Grund des Bisherigen kein Zweifel bestehen, welches die Molekülquantenzahlen der Elektronen sind. Sind dagegen die Schalen der getrennten Atome nicht abgeschlossen, so fragt sich, in welche der genannten bei weitem Kernabstand äquivalenten Molekülschalen wir die Elektronen dieser nicht abgeschlossenen Atomschalen einzuordnen haben. Zunächst ist klar, daß dabei die Zahl der Elektronen mit $m_\tau = 0, 1, \ldots$ dieselbe bleiben muß. Da beim Übergang zu den übrigen Kopplungsfällen jedes Elektron entsprechend unserer Annahme der Erhaltung aller Quantenzahlen auch seinen m_τ-Wert behält, ist also bei unserer Art der Zuordnung der Mullikensche m_τ-Erhaltungssatz auch erfüllt. Als Elektronenkonfiguration für die Terme, die sich z. B. aus zwei normalen ^4S N-Atomen ($\sigma_u^5 \pi^2$) ergeben, dürfen wir also keine anderen wählen als solche mit 10 σ- und 4 π-Elektronen.

Außerdem haben wir zu berücksichtigen, daß die aus den tiefsten Atomtermen gleicher Elektronenkonfiguration (z. B. ^4S, ^2D, ^2P von N) entstehenden Molekülterme bei weitem Kernabstand auch die tiefst möglichen Elektronenkonfigurationen haben, natürlich unter Berücksichtigung des zuvor Gesagten. Dies wird am besten an zwei Beispielen deutlich werden:

1. Die 6 L_2-Elektronen von zwei N-Atomen können in ganz verschiedener Weise in die Schalen $3s\sigma^2$, $2p\pi^4$, $4p\sigma^2$, $3d\pi^4$ eingeordnet werden, so daß sich $^1\Sigma$-Terme ergeben. Der tiefste ist offenbar $3s\sigma^2\, 2p\pi^4$. Er ist also derjenige, der aus zwei normalen ^4S-Atomen entsteht. Der nächst höhere $^1\Sigma$-Term ist derjenige, der aus zwei ^2D-Atomen entsteht usw. Der tiefste $^3\Sigma$-Term bei weitem Kernabstand entsteht aus normalen Atomen, der nächst höhere aus ^4S und ^2D usw.*. Da von den Atom-

* Man erkennt daran, daß wir für die Zuordnung zwischen dem Falle weiter Kerne und dem der vollkommen getrennten Atome im wesentlichen die Hundsche

termen gleicher Elektronenkonfiguration diejenigen größter Multiplizität immer am tiefsten liegen, geben diese also die bei großem Kernabstand tiefsten Molekülterme in Übereinstimmung mit der Theorie von Heitler und London, die ja gerade nur für großen Kernabstand gilt. Abweichungen von dieser Theorie werden dann zu erwarten sein, wenn beim Übergang zu kleinerem Kernabstand solche Verschiebungen in der energetischen Reihenfolge der Schalen eintreten, daß die bei großem Kernabstand tiefsten Terme dies nicht mehr bleiben.

2. Bei Li_2 oder H_2 werden von den zwei Valenzelektronen bei weitem Kernabstand vier Molekülterme gebildet: $\ldots s\sigma^2\,{}^1\Sigma$, $\ldots s\sigma . p\sigma\,{}^1\Sigma$, ${}^3\Sigma$ und $\ldots p\sigma^2\,{}^1\Sigma$, während sich aus den normalen Atomen gruppentheoretisch nur zwei ergeben (${}^1\Sigma$ und ${}^3\Sigma$). Nun gibt es aber außer den normalen Atomen noch zwei andere Zustände, bei denen sich außer abgeschlossenen Schalen zwei Elektronen in der K- bzw. L_1-Schale befinden, und zwar die, bei denen sich beide K- bzw. L_1-Elektronen das eine Mal bei dem einen und das andere Mal bei dem anderen Kern befinden. Das sind also die Terme die aus den Ionen entstehen*. Da sie bei sehr weiten Kernen höher liegen als die, die sich aus den normalen Atomen ergeben, sind sie entsprechend dem oben Gesagten $. s\sigma . p\sigma\,{}^1\Sigma$ und $\ldots p\sigma^2\,{}^1\Sigma$. Analoges gilt für alle anderen Moleküle, die mit unserer Methode behandelt werden können. Immer liegen die Ionenterme bei weiten Kernen sehr hoch und im allgemeinen auch bei nahen Kernen, entsprechend der Tatsache, daß bei solchen homöopolaren Molekülen, wie wir sie hier behandeln, eine Ionenbindung im allgemeinen nicht in Frage kommt.

Um die gegenseitige Lage der aus zwei bestimmten Termen der getrennten Atome entstehenden Molekülterme zu ermitteln, haben wir also so zu verfahren, daß wir zuerst die gruppentheoretisch möglichen Terme bestimmen, dann unter Berücksichtigung des zuvor Gesagten im Kopplungsfalle Elektronenkonfigurationen suchen, die diese Terme bilden können, und schließlich dieselbe Konfiguration für den Fall des Moleküls untersuchen. Wir erhalten auf diese Weise zunächst die gegenseitige Lage aller gruppentheoretisch möglichen Terme, worüber die Wigner-Witmersche Theorie ja keine Aussage machte. Welche von diesen

---

Art der Zuordnung gewählt haben. Der wesentliche Unterschied gegenüber Hund besteht erst in der Zuordnung der Terme bei weitem Kernabstand zu denen bei nahen Kernen.

* Darauf, daß sich bei der Methode des Aufbauprinzips die Terme, die aus den Ionen entstehen, mit ergeben, hat mich Herr W. Heitler freundlichst hingewiesen. Vgl. auch eine neue Arbeit von H. Ludloff, ZS. f. Phys. **55**, 304, 1929.

Termen nun stabile Molekülzustände sind, darüber ist durch das Bisherige noch nichts gesagt. Hiervon handelt Abschnitt C.

Damit eng zusammen hängt die Frage, welchem der Kopplungsfälle die stabilen Molekülzustände entsprechen bzw. bei welchem Kernabstand das Potentialminimum liegt. Das hängt davon ab, wo sich die abstoßenden und anziehenden Kräfte das Gleichgewicht halten, und über diese gestattet, wie oben schon betont wurde, das Aufbauprinzip allein keine Aussage. Natürlich gehören keineswegs alle stabilen Zustände eines Moleküls ein und demselben Kopplungsfall an. Zunächst läßt sich nur eine untere Grenze angeben: Bei Molekülen mit bis zu vier Elektronen sind alle Kopplungsfälle von b an möglich, bei denen mit 4 bis 20 Elektronen kommt Fall b nicht mehr in Frage, weil in solchen Molekülen jedes Atom seine eigenen *K*-Elektronen behält*, diese also in derselben Reihenfolge wie bei weiten Kernen auftreten müssen. Es sind also alle Kopplungsfälle von c an möglich und schließlich aus analogen Gründen für Moleküle mit mehr als 20 Elektronen alle Kopplungsfälle von d an.

Wir nehmen an, daß im allgemeinen die Kopplungsfälle mit möglichst kleinem Kernabstand, also bei Molekülen mit bis zu 4 Elektronen, b, bis 20 Elektronen c und darüber d (in Übereinstimmung mit Hund) den stabilen Zuständen der Moleküle entsprechen**. Diese Annahme bedeutet im wesentlichen nichts weiter als eine genauere Definition der Kopplungsfälle insbesondere von c und d, die ja zunächst nur dadurch charakterisiert waren, daß sie zwischen b und e liegen. Diejenigen Zustände eines bestimmten Moleküls, deren Potentialminimum bei wesentlich größerem Kernabstand liegt als das der übrigen, sind jedenfalls spektroskopisch und chemisch nicht leicht nachweisbar, da einerseits nach Franck nur solche Übergänge stattfinden, bei denen sich der Kernabstand nicht beträchtlich ändert*** und andererseits die Dissoziationsarbeit solcher Zustände im allgemeinen sehr klein sein dürfte.

C. Bindungsfestigkeit und bindende Elektronen.

In der Mulliken-Hundschen Form der Methode des Aufbauprinzips ist der Zusammenhang mit der Heitler-Londonschen Theorie nicht er-

* Dies ist keine von den übrigen unabhängige neue Annahme, sondern ergibt sich auf Grund des Hochrückens von $2p\sigma^2$ (siehe Abschnitt C).

** Es ist zu betonen, daß nicht etwa ein bestimmter Kopplungsfall bei allen Molekülen ein und demselben Kernabstand entspricht, vielmehr wird gerade der Gleichgewichtskernabstand bei Molekülen unter vier Elektronen (b) und über vier Elektronen (c) im allgemeinen trotz der verschiedenen Kopplungsfälle von etwa gleicher Größe sein.

*** Diese würden also hier in einen kontinuierlichen Bereich führen (Dissoziation).

sichtlich. Mulliken und Hund konnten daher auch nicht die Ergebnisse dieser Theorie über die Bindungsfestigkeit benutzen, sondern mußten zur Beurteilung dieser Größe andere Überlegungen anstellen. Diese beruhen alle auf der Annahme, daß Terme, die im vereinigten Atom hoch liegen, im allgemeinen auch im Molekül hoch liegen bzw. instabil sind. So kommt Hund zu dem Schluß, daß ein Molekülzustand dann instabil ist, wenn die kleinste Ionisierungsspannung der getrennten Atome größer ist als die des vereinigten Atoms. Daraus schließt er unter anderem auf die Stabilität des Grundzustandes von H_2 und auf die Abstoßung zweier normaler He-Atome. Würde man dieselben Überlegungen z. B. auf N_2 anwenden, so würde sich wie bei He eine Abstoßung oder allenfalls eine sehr schwache Bindung ergeben, da $J_A = 14{,}5$ Volt und die Ionisierungsspannung des vereinigten Atoms Silicium 8,1 Volt ist.

Auf ganz ähnlicher Schlußweise beruht der von Mulliken eingeführte Begriff der „promotion", das ist die Erhöhung der Hauptquantenzahlen einiger Elektronen beim Übergang von den getrennten Atomen zum vereinigten Atom. Jedes Elektron, das eine solche „promotion" erfährt, soll nach Mulliken die Bindungsfestigkeit vermindern. Doch braucht sich diese Verminderung im Molekülzustand selbst noch nicht geltend zu machen. Bei N_2 z. B. sind die Elektronen $3s\sigma^2\ 3p\sigma^2$ nach Mulliken als „promoted" zu bezeichnen, trotzdem diese Schalen im Molekül energetisch nicht wesentlich verschieden sind. Zwischen ihnen liegt eine Schale von Elektronen ($2p\pi^4$), die nicht „promoted" sind.

Daß diese Methode zur Beurteilung der Bindungsfestigkeit von Hund und Mulliken zu so unbefriedigenden Ergebnissen führt, scheint uns an ihrer prinzipiellen Bedenklichkeit zu liegen. Dem Übergang vom Molekül zum vereinigten Atom entspricht kein prinzipiell beobachtbarer Vorgang. Zwischen beiden liegt wegen der großen Kernabstoßung ein äußerst hohes Potentialmaximum, das allein das Wiederansteigen der Potentialkurven bei kleinem Kernabstand bedingt. Die Höhe der Terme im vereinigten Atom hat auf die Stärke dieses Anstieges und damit die Bindungsfestigkeit, wie uns scheint, nur einen sehr kleinen Einfluß. Man hat sich vielmehr, um zu Aussagen über diese zu gelangen, auf den beobachtbaren Vorgang des Übergangs zu den getrennten Atomen zu beschränken, der energetisch viel leichter übersehbar ist. Bei Annahme unserer obigen Zuordnungsregel wird man nahezu zwangläufig zu eindeutigen Aussagen über die Stabilität der Molekülterme geführt, die wesentlich besser als die Mulliken-Hundschen mit der Erfahrung übereinstimmen und außerdem

auch zu einem Verständnis der Ergebnisse der Heitler-Londonschen Theorie im Rahmen der Methode des Aufbauprinzips führen.

Es ist nämlich klar, daß solche Elektronen die Bindungsfestigkeit vermindern, die beim Übergang vom Falle weit getrennter Kerne zu dem Kopplungsfall, der dem stabilen Molekül entspricht, in unserem obigen Schema nach rechts gerückt sind, insbesondere dann, wenn dabei dazwischen Elektronen gerückt sind, die bei getrennten Kernen sich in höheren Atomschalen befinden als die betrachteten Elektronen. Im letzteren Falle erwarten wir auch dann noch einen großen Sprung in der Energie zweier aufeinanderfolgender Schalen, wenn erst in dem auf den betrachteten folgenden Kopplungsfall eine Vertauschung der Reihenfolge stattfindet. Wenn man in dem obigen Schema, wie es geschehen ist (im Interesse der Übersichtlichkeit nicht bei allen Schalen), in den verschiedenen Kopplungsfällen gleiche Elektronenschalen durch Gerade verbindet, hat man unter Berücksichtigung des soeben Gesagten sofort ein anschauliches Bild davon, wie beim Nähern der Kerne die Potentialkurven verlaufen werden. An einem Beispiel wird dies noch deutlicher werden: Während die Schalen $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2$ bei weiten Kernen gleiche Energie besitzen, müssen sie im Falle b sehr verschiedene Energie haben, da dann tiefer als $2p\sigma^2$ die Schale $2s\sigma^2$ liegt, die bei weiten Kernen sehr hoch liegt. Nach Mulliken und Hund würden zwei normale He-Atome bei kleinem Kernabstand (b) $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2$ geben. Es ist aber nach diesen, da sie die obige Zuordnungsregel nicht angenommen haben, nicht einzusehen, warum die $2s\sigma^2$-Schale im Molekül (b) sehr hoch liegen und Abstoßung bedingen soll, wenn man nicht die wie gesagt oft irreführende Beziehung zum vereinigten Atom benutzen will. Nach unserer Regel ergibt es sich jedoch ohne weiteres aus der hohen Lage der $2s\sigma^2$-Schale bei weitem Kernabstand, und daraus folgt dann die hohe Lage der $2p\sigma^2$-Schale, d. h. die Abstoßung zweier He-Atome bzw. zweier H-Atome mit parallelem Drall (siehe auch weiter unten die Diskussion von H_2 und He_2). Wegen des besonders großen Hochrückens in diesem Falle ist anzunehmen, daß auch noch im Falle c, wo $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2$ auf einander folgen, ein ziemlich großer Energiesprung zwischen ihnen besteht.

Es scheint also, als ob dieses Hochrücken der Elektronenschalen vollkommen der Heitler-Londonschen Abstoßung infolge Austauschentartung entspricht. Jedenfalls kommen wir damit zu einer vollkommenen Übereinstimmung mit der Heitler-Londonschen Theorie in den Fällen, wo sie mit der Erfahrung übereinstimmt, in anderen können wir Gründe für die Abweichungen angeben.

Wie von Elektronen, die der Bindung entgegenwirken, können wir natürlich jetzt auch von bindenden Elektronen sprechen, was in der bisherigen Form der Theorie, wie Mulliken betont, nicht möglich war. Es sind diejenigen Elektronen, die selbst beim Übergang zum Kopplungsfall b nicht wesentlich in unserem Schema nach rechts rücken. Sie bewirken kein Ansteigen der Potentialkurven wie die hochrückenden Elektronenschalen, sondern ein Abfallen derselben*. Bei H_2 und Li_2 haben wir demgemäß ein bindendes Elektronenpaar $1s\sigma^2$ bzw. $2s\sigma^2$. Bei Be_2 im Grundzustand können wir $2s\sigma^2\ 3s\sigma^2$ als bindende Elektronen betrachten**, bei B_2 $2s\sigma^2\ 3s\sigma^2\ 2p\pi^2$ oder nur $2p\pi^2$, je nachdem wir die Atome im Quartett- oder im Grundzustand zusammenführen (s. Abschnitt D), analog bei C_2. Bei N_2 sind die bindenden Elektronen offenbar die $2p$-Elektronen der Atome, während die $2s$-Elektronen zur Bindungsfestigkeit keinen Beitrag geben. Man erkennt dies besonders deutlich daran, daß man durch Wegnahme des äußersten Elektrons ($3p\sigma$), das aus einem $2s$-Elektron entstanden ist (s. o.), weder die Wertigkeit noch die Stärke der Bindung (Dissoziationswärme) ändert. Bis hierher haben wir also dieselben bindenden Elektronenpaare, dieselbe Wertigkeit der Bindung wie Heitler und London. Bei O_2 und F_2 ist die Frage nach der Wertigkeit der Bindung schwieriger zu beantworten, da jetzt ein Teil der Elektronen nicht bindungsverfestigend, sondern lösend wirkt. Es scheint vernünftig, sie zu definieren als die Hälfte der Differenz der Zahl der die Bindung verfestigenden und der ihr entgegenwirkenden Elektronen. Solange diese Zahl > 0 ist, wird man ein stabiles Molekül erwarten. Im Falle von O_2 und F_2 ist sie 2 bzw. 1, in Übereinstimmung mit der Elektronenpaartheorie der Valenz und in Übereinstimmung mit den ungefähren Werten der Dissoziationswärmen***. Dabei ist zu bemerken, daß im Sinne von London O_2, da es als Grundzustand $^3\Sigma$ hat, nur eine einwertige Bindung hat. Nach Heitler hat O_2 überhaupt keine Bindung durch „Spinvalenz", wohl aber eine durch „l-Valenz" ****.

CO hat nach Heitler und London im Grundzustand eine zweiwertige Bindung. Nach obigem hat es, wenn unsere ursprünglich nur für gleiche Kerne geltende Theorie auch hier gilt, wie N_2 sechs bindende

---

* Zur Begründung hierfür können wir auf Heitler und London verweisen.

** Hier wie im folgenden erkennt man besonders deutlich den Unterschied unserer Auffassung gegenüber der Mullikenschen. Nach Mulliken sind $3s\sigma^2$ Elektronen mit „promotion", wir dagegen betrachten sie als bindende Elektronen.

*** Mulliken muß für F_2 sechs unpromoted und acht promoted Elektronen annehmen (l. c. S. 213).

**** W. Heitler, Naturwissensch. **17**, 546, 1929.

Elektronen, d. h. eine dreiwertige Bindung. Wie bei O_2 entspricht auch hier die Größe der Dissoziationsarbeit (10 Volt) besser der so bestimmten Zahl der bindenden Elektronen als der Heitler-Londonschen Theorie*.

D. Beispiele.

H_2. Zwei normale H-Atome geben bei großem Kernabstand $1s\sigma^2\,{}^1\Sigma$ oder $1s\sigma\,2p\sigma\,{}^3\Sigma$, je nachdem sie antiparallelen oder parallelen Drall haben (s. o.). Daß der ${}^3\Sigma$-Zustand Abstoßung bedeutet, ergibt sich in Übereinstimmung mit Heitler und London auf Grund der vorliegenden Theorie in folgender Weise: Es gibt einen Elektronenzustand des Moleküls ($1s\sigma\,2s\sigma$, Fall b), der tiefer liegt als jener ${}^3\Sigma$-Zustand, und der sich aus einem normalen und einem angeregten Atom herleitet, also bei weiten Kernen etwa 10 Volt höher liegt als der Grundzustand. Da die Dissoziationsspannung dieses Zustandes nicht größer als 10 Volt sein kann, muß der fragliche ${}^3\Sigma$-Zustand im Kontinuum liegen**. Im He-Atom entspricht dieser Zustand dem $1s\,2p\,{}^3P$-Term in Übereinstimmung mit Heitler und London. Beim Zusammenführen eines normalen und eines angeregten in zweiquantigem Zustand befindlichen Atoms entstehen sehr viele Terme, insbesondere wegen der Gleichwertigkeit der s- und p-Bahn. Man erhält sie, indem man das eine (angeregte) Elektron die verschiedenen, jetzt (bei weitem Kernabstand) nahezu gleichwertigen Schalen $2s\sigma$ bis $3d\pi$ durchlaufen läßt (mit parallelem und antiparallelem Spin: Triplett- und Singulettsystem***). Sie sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammen mit den Zuordnungen zu den Termen von He**** wiedergegeben (vgl. die analoge Tabelle bei Wigner und Witmer). Wegen unserer Forderung der Erhaltung aller Quantenzahlen der Elektronen weicht unsere Zuordnung von der Wigner-Witmerschen in einigen Fällen ab, natürlich immer im Rahmen der gruppentheoretisch möglichen Zuordnungen. Von vornherein läßt sich sagen, daß die Terme (11) bis (14) zu hoch liegen, als daß sie stabile Molekülzustände sein könnten, denn

---

* Kürzlich erschien eine Arbeit von Brüche (Naturwissensch. **17**, 252, 1929), in der dieser aus ganz anderen Gründen ebenfalls zu der Annahme einer dreiwertigen Bindung bei CO geführt wird.

** Nach dem oben Gesagten bleibt diese Art der Begründung auch noch möglich, wenn Fall c dem stabilen Molekül entsprechen würde, wie es für einige angeregte Zustände der Fall zu sein scheint.

*** Es ist natürlich nicht verwunderlich, aber immerhin befriedigend, daß wir auf diese Weise genau die gruppentheoretisch möglichen Terme erhalten.

**** Dabei ist auch für die Zuordnung zu den Termen des vereinigten Atoms noch unsere Zuordnungsregel angenommen, was möglicherweise nicht richtig ist.

sie liegen im Falle b höher als Terme, die aus einem normalen und einem dreiquantigen Atom entstehen.

Tabelle 1.

	H + H	H_2	He	
(1)	$1s\sigma^2$	$^1\Sigma_+$	$1s^2$	$^1S^+$
(2)	$1s\sigma\ 2p\sigma$	$^3\Sigma_-$	$1s\ 2p$	$^3P^-$
(3)	$1s\sigma\ 2s\sigma$	$^1\Sigma_+$	$1s\ 2s$	$^1S^+$
(4)		$^3\Sigma_+$		$^3S^+$
(5)	$1s\sigma\ 3p\sigma$	$^1\Sigma_-$	$1s\ 3p$	$^1P^-$
(6)		$^3\Sigma_-$		$^3P^-$
(7)	$1s\sigma\ 3s\sigma$	$^1\Sigma_+$	$1s\ 3s$	$^1S^+$
(8)		$^3\Sigma_+$		$^3S^+$
(9)	$1s\sigma\ 2p\pi$	$^1\Pi_+$	$1s\ 2p$	$^1P^-$
(10)		$^3\Pi_+$		$^3P^-$
(11)	$1s\sigma\ 4p\sigma$	$^1\Sigma_-$	$1s\ 4p$	$^1P^-$
(12)		$^3\Sigma_-$		$^3P^-$
(13)	$1s\sigma\ 3d\pi$	$^1\Pi_-$	$1s\ 3d$	$^1D^+$
(14)		$^3\Pi_-$		$^3D^+$

Die Terme (3) bis (10) dürften mehr oder weniger stabil sein in der Reihenfolge (3), (4), (9), (10), (7), (8), (5), (6)*. Nach Wigner und Witmer kombinieren nur die Terme (5) und (9) mit dem Grundzustand. Das Hochrücken von $3p\sigma$ dürfte in diesem Falle die Molekülbildung nicht verhindern, da alle genannten Terme bei größerem Kernabstand etwa gleich hoch liegen. Immerhin zeigt der empirische Term (Anfangszustand der Lymanbanden), der (5) anscheinend zuzuordnen ist, einen sehr großen Kernabstand.

He_2. In genau derselben Weise wie beim $^3\Sigma$-Zustand des H_2 ergibt sich hier**, daß zwei normale He-Atome ($1s\sigma^2\ 2p\sigma^2$) oder ein normales und ein angeregtes ($1s\sigma^2\ 2p\sigma\ 2s\sigma$) kein stabiles Molekül geben können, da der Zustand $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2$ bei nahen Kernen tiefer liegt, bei weiten Kernen aber zwei angeregten Atomen (40 Volt) entspricht***. Dieser letztere Zustand dürfte dagegen der tiefste stabile Zustand des He_2-Moleküls sein, da alle vier Elektronen jetzt als bindend zu betrachten sind****.

* In Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Rechnungen von Hylleraas (ZS. f. Phys. **51**, 150, 1928) treten also auch stabile Tripletterme auf, entgegen den ursprünglichen Annahmen von London.

** Das heißt wegen des starken Hochrückens von $2p\sigma^2$.

*** Wenn man nicht annehmen will, daß $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2$ eine Dissoziationsspannung > 40 bzw. 20 Volt hat.

**** Natürlich ist dieses Molekül chemisch nicht stabil, da es eine Energie hat, die sehr hoch über der der getrennten Atome liegt. Im übrigen kann keiner der bisher bekannten Terme dem tiefsten Zustand $1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ ^1\Sigma$, der aus zwei $2\,^3S$-Atomen entsteht, zugeordnet werden, da die Ionisierungsspannung J_M für den

Wir sind also auf diese Weise ohne uns auf das vereinigte Atom zu beziehen, wie Hund es tun mußte, zu genau denselben Schlüssen wie Heitler und London gekommen. Während Hund nach seinem Verfahren (s. o.) nicht in einfacher Weise ausschließen kann, daß ein normales und ein angeregtes Atom ein stabiles Molekül bilden, folgt dies hier in Übereinstimmung mit dem Experiment* ohne weiteres.

Li_2. Nach dem früher Gesagten hat Li_2 wie H_2 zwei bindende Elektronen. Wegen des besonders starken Hochrückens der $2p\sigma^2$-Elektronen wird aber trotzdem, aus demselben Grunde, aus dem sich zwei normale He-Atome abstoßen, der Kopplungsfall b keinem stabilen Molekül entsprechen, wohl aber der Kopplungsfall c, wo der Einfluß dieses Hochrückens noch nicht so stark ist. Immerhin macht er sich noch dadurch geltend, daß die Dissoziationsarbeit dieses Zustandes $(1s\sigma^2\,2p\sigma^2\,2s\sigma^2\,{}^1\Sigma)$ verhältnismäßig klein ist (1,7 Volt)**. Bei parallelem Drall der Valenzelektronen ergibt sich $1s\sigma^2\;2p\sigma^2\;2s\sigma\;3p\sigma\,{}^3\Sigma$. Infolge des Hochrückens des $3p\sigma$-Elektrons beim Übergang zum Kopplungsfall c erwarten wir in Übereinstimmung mit Heitler und London, daß dieser Term kein stabiler Molekülterm ist, sondern einer Abstoßung entspricht, die allerdings bei weitem nicht so stark wie bei H_2 und He_2 sein dürfte, da zwischen ihm und dem Grundzustand nur Terme liegen ($\ldots 2s\sigma\,3s\sigma$ und $\ldots 2s\sigma\,2p\pi$), die bei weiten Kernen nur 2 Volt höher liegen als dieser.

Aus einem normalen ${}^2S$ und einem angeregten ${}^2P$ Li-Atom entstehen die Terme $\ldots 2s\sigma\,3s\sigma\,{}^1\Sigma, {}^3\Sigma$; $\ldots 2s\sigma\,2p\pi\,{}^1\Pi, {}^3\Pi$; $\ldots 2s\sigma\,3d\pi\,{}^1\Pi, {}^3\Pi$; $\ldots 2s\sigma\,4p\sigma\,{}^1\Sigma, {}^3\Sigma$. Wir erwarten, daß die ersten vier wirkliche Molekülterme sind, und zwar nächst dem Grundzustand die tiefliegendsten, während die übrigen, besonders die letzten beiden, wahrscheinlich Abstoßung bedeuten. Bekannt ist bisher nur einer der zu erwartenden tiefen Terme. Bei dem ganz ähnlich gebauten Na_2 sind dagegen gerade die beiden zu erwartenden Terme des Singulettsystems ${}^1\Sigma, {}^1\Pi$ in dieser

---

tiefsten bisher bekannten He_2-Term kleiner ist als die Ionisierungsspannung des Atoms vom $2\,{}^3S$-Zustand aus, andererseits aber $J_M = J_A + D - D'$ ist. Man müßte also schon D', die Ionisierungsspannung des Molekülions, wesentlich größer als D annehmen, was wie mir scheint nicht möglich ist. Der fragliche Term wäre in der konventionellen Bezeichnungsweise mit $1s$ zu bezeichnen.

* W. Weizel, ZS. f. Phys. **51**, 328, 1928.

** S. K. Wurm, Naturwissensch. **16**, 1028, 1928. Gerade diese Verkleinerung der Dissoziationsspannung infolge der Abstoßung der K-Schalen ergibt auch die strenge quantenmechanische Theorie (s. W. Heitler, Gött. Nachr. 1927, S. 368 und die demnächst erscheinende Dissertation von M. Delbrück).

Reihenfolge bekannt ($^1\Sigma \to {}^1\Sigma$ rote, $^1\Pi \to {}^1\Sigma$ grüne Natriumbanden)*. Die Tripletterme kombinieren nicht mit dem Grundzustand.

Be_2. Eindeutig einem Be_2-Molekül zugeordnete Banden sind bisher noch nicht bekannt. Wir wollen trotzdem untersuchen, welche tiefen Terme zu erwarten sind. Nach Heitler und London sollten zwei normale Be-Atome einander abstoßen, während zwei angeregte Be-Atome im tiefsten Triplettzustand eine feste Bindung geben sollten (also ein ganz ähnliches Verhalten wie bei He_2). Dieser Sachverhalt, der weder mit der Hundschen noch mit der Mullikenschen Theorie ohne weiteres zu deuten ist, ergibt sich hier sofort ganz ebenso wie im analogen Fall des He_2. Zwei Be-Atome im Grundzustand geben $1s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 3p\sigma^2\ ^1\Sigma$, einen Zustand, der wegen des starken Hochrückens der $3p\sigma^2$-Schale im Falle c Abstoßung bedeutet. Zwei angeregte ^3P Be-Atome ergeben dagegen unter anderem den tiefsten Zustand des Moleküls $\ldots 2s\sigma^2\ 3s\sigma^2\ ^1\Sigma$, für den wir eine große Dissoziationswärme erwarten (vier bindende Elektronen). Immerhin wird diese 10 Volt nicht erreichen, und daher liegt dieser Molekülzustand energetisch höher als zwei getrennte unangeregte Atome. Das Be_2-Molekül ist daher ebenso wie das He_2-Molekül gegenüber Stößen nicht stabil. Berylliumdampf wird daher immer streng einatomig sein. Nur unter ähnlichen Bedingungen wie bei Helium wird man ein Bandenspektrum beobachten können.

Daß tatsächlich Be im Grundzustand keine freien Valenzen hat und daher keine Bindungen eingeht, geht sehr schön und eindeutig aus den Dissoziationswärmen von BeO und BeF hervor (vgl. Tabelle 2). Bei beiden ergeben Normalzustand und angeregter Zustand Dissoziationsprodukte, deren Energie sich um etwa 4 Volt unterscheidet, was gerade gleich der Energiedifferenz des ^3S- und ^3P-Zustandes von Be ist, aber nicht mit der des ^3P- und ^1S-Zustandes übereinstimmt. Die große Bindungsfestigkeit dieser Moleküle im Normalzustand ist also nicht im Widerspruch, sondern in bester Übereinstimmung mit der Heitler-Londonschen Theorie**.

---

* Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 396, 1928; ferner F. W. Loomis und R. W. Wood, ebenda **32**, 223, 1928 u. W. R. Frederickson, ebenda **34**, 207, 1929.

** Daß der Grundzustand von BeO aus einem angeregten Triplettatom entsteht, folgt auch aus der Feinstrukturuntersuchung der BeO-Banden von Rosenthal und Jenkins (Phys. Rev. **33**, 163, 1929), nach der es sich um einen $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Übergang handelt. $^1\Sigma$-Zustände können aber nach Wigner und Witmer nicht aus einem normalen Be-Atom (^1S) und einem normalen O-Atom (^3P) entstehen. Mulliken nimmt allerdings an, daß bei BeF und BeO Ionenbindung vorliegt. Man überzeugt sich aber leicht, daß dies schon bei BeF, also erst recht bei BeO nicht der Fall

B_2. Auch für das B_2-Molekül sind noch keine Banden bekannt. Als Grundzustand erwarten wir ... $3s\sigma^2\,2p\pi^2$ also $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, $^1\Delta$. Wahrscheinlich ist ähnlich wie bei O_2 $^3\Sigma$ der Grundzustand. Diese tiefen Zustände dissoziieren nun nach unseren Annahmen in zwei angeregte B-Atome im niedrigsten Quartettzustand (^4P), während zwei normale B-Atome bei der Vereinigung einen ziemlich hochliegenden $^1\Sigma$-Term geben. Die beiden diesen Zuständen entsprechenden Potentialkurven werden sich also überschneiden. Wegen des Hochrückens von $3p\sigma^2$ erwarten wir, daß der aus normalen Atomen entstehende hohe $^1\Sigma$-Term trotz der zwei bindenden Elektronen ($3s\sigma^2$) eine ziemlich kleine Dissoziationswärme hat*. Der tiefe $^3\Sigma$-Zustand dagegen wird, wenn unsere Annahmen richtig sind, ebenso wie $^1\Sigma$ und $^1\Delta$ wegen der drei bindenden Elektronenpaare eine sehr große Dissoziationswärme haben**. Entsprechend erwarten wir, daß auch chemisch B_2-Moleküle stabil sind. Wegen des $^3\Sigma$-Grundzustandes müßte Bordampf paramagnetisch sein.

C_2. Als Grundzustand von C_2 erwarten wir ... $3s\sigma^2\,2p\pi^4\,^1\Sigma$. Da die $2p\pi^4$- und $3p\sigma^2$-Schale jedoch energetisch nicht sehr verschieden hoch liegen (siehe weiter unten), ist auch möglich, mit Mulliken ... $3s\sigma^2\,2p\pi^3\,3p\sigma\,^3\Pi$ als Grundzustand anzunehmen. Besonders wegen der höheren Multiplizität von $^3\Pi$***. Jedenfalls wird der genannte $^1\Sigma$-Zustand sehr tief liegen (acht bindende Elektronen, vierwertige Bindung) und gemäß unseren Annahmen bei der Dissoziation zwei angeregte Atome in ^{5}S-Zuständen geben, während der $^3\Pi$-Term ein normales und ein angeregtes Atom geben müßte. Dieser letztere Term ist der Endzustand der Swanbanden, die einen $^3\Pi - {}^3\Pi$-Übergang bilden****. Der Anfangszustand ist ... $3s\sigma\,2p\pi^3\,3p\sigma^2$ und müßte also in zwei normale Atome dissoziieren†. Danach müßten sich also die beiden Potential-

---

sein kann, wenn man das von London (ZS. f. Phys. **46**, 455, 1928) angegebene Kriterium benutzt.

* Das Potentialminimum liegt wahrscheinlich bei großem Kernabstand.

** Eine ganz entsprechende Überschneidung der Potentialkurven und ein entsprechendes Verhalten der Dissoziationswärmen ist bei BO vorhanden (vgl. I). Auch hier gibt das normale B schwache, das angeregte starke Bindung.

*** Hierauf hat mich Herr Prof. Mulliken in einer freundlichen brieflichen Mitteilung hingewiesen.

**** J. D. Shea, Phys. Rev. **30**, 825, 1927. Da die Swanbanden auch in Adsorption beobachtet sind, schließt Mulliken, daß der Endzustand der Grundzustand ist. Da diese Beobachtungen alle bei sehr hoher Temperatur gemacht sind, ist die Annahme, daß $^1\Sigma$ der Grundzustand ist, trotzdem sehr wohl möglich.

† Der zweite $^3\Pi$-Term ($\sigma^9\pi^3$), der aus zwei normalen Atomen entsteht, muß, wie man leicht erkennt, sehr hoch liegen.

kurven überschneiden, worauf in der Tat vorläufige Messungen des Verfassers hindeuten*. Damit würden die Swanbanden das volle Analogon zu den $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Banden von CN und N_2^+ sein, die demselbem Übergang entsprechen, nur daß die $2p\pi^4$-Schale vollständig ist, und die ganz analoge Überschneidungen zeigen.

Daß die in CO beobachteten „high pressure"-Banden den dem $^3\Pi - {}^3\Pi$-Übergang der Swanbanden entsprechenden $^1\Pi - {}^1\Pi$-Übergang bilden, wie Mulliken vermutet, erscheint uns sehr unwahrscheinlich, da diese ein ganz anderes Verhalten zeigen wie die Swanbanden und auch auftreten, wenn eine Dissoziation von CO fast gar nicht stattfindet**.

Alle übrigen Terme liegen sehr hoch wegen des großen Energiesprunges zwischen der $3p\sigma^2$- und $3d\pi^4$-Schale, den wir wegen des starken Hochrückens von $3d\pi^4$ im Fall b annehmen müssen. Ergibt sich schon daraus, daß die Ionisierungsspannung von C_2 trotz der geringen Anregungsspannung der Swanbanden ziemlich groß ist, so wird dies sichergestellt durch die Beziehung $J_M = J_A + D - D'$, da $J_A = 11{,}2$ Volt ist und die Dissoziationsspannung D' des Molekülions nicht wesentlich größer als die des neutralen Moleküls sein kann. Hieran wird wiederum die Verschiedenheit der Struktur der Moleküle von der der Atome deutlich, bei denen einer kleinen Anregungsspannung immer eine kleine Ionisierungsspannung entspricht***.

N_2. Das N-Atom ist das einzige Atom der ersten Reihe des periodischen Systems, das im Grundzustand drei freie Valenzen hat (^4S). Zwei N-Atome im Grundzustand geben daher eine sehr feste Bindung. Dem entspricht, daß in unserer Darstellung beim Zusammenführen der beiden normalen Atome zum Molekülzustand keine Schalen sich zwischen die vorhandenen schieben****, also der Grundzustand des Moleküls ent-

---

* Die Messungen sind hier dadurch erschwert, daß ähnliche Umkehrpunkte der Kantenfolgen $\Delta n = \text{const}$ auftreten, wie sie bei N_2^+ gefunden wurden (Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928).

** Siehe G. Herzberg, ZS. f. Phys. **52**, 815, 1929. Anmerkung b. d. Korr. R. C. Johnson und R. K. Amudi (Proc. Roy. Soc. **124**, 668, 1929) sind kürzlich zu dem Schluß gekommen, daß die „high pressure"-Banden auch ein $^3\pi - {}^3\pi$-Übergang des C_2-Moleküls sind.

*** Aus der zuletzt genannten Analogie haben kürzlich Bonhoeffer und Haber (ZS. f. phys. Chem. **137**, 263, 1928) gerade bei C_2 und auch bei CH, wo es ganz ähnlich ist, auf eine geringe Ionisierungsspannung geschlossen und versucht, damit die Flammenleitfähigkeit zu erklären. Das kann also nicht richtig sein.

**** Aus diesem Grunde übt auch das Hochrücken vom $3p\sigma^2$ keinen oder nur einen sehr geringen negativen Einfluß auf die Bindung aus, und wir haben in Übereinstimmung mit Heitler und London eine dreiwertige Bindung mit $3s\sigma^2$ $2p\pi^4$ als bindende Elektronen.

steht*. Als ersten angeregten Zustand, der empirisch $^3\Sigma$ ist, nehmen wir ähnlich Mulliken ... $3s\sigma^2\ 2p\pi^3\ 3p\sigma^2\ 3d\pi$ an. Wegen des beginnenden Hochrückens von $3d\pi$ (s. o.) liegt dieser Term in Übereinstimmung mit der Erfahrung sehr hoch (8 Volt) über dem Grundzustand. Bei getrennten Kernen geht er entsprechend unseren Annahmen nicht in zwei normale Atome, sondern in ein normales und eins in ^2D-Zustand über, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Der $^3\Sigma$-Term, der aus zwei normalen Atomen entsteht, ist ... $3s\sigma\ 2p\pi^4\ 4p\sigma$. Er liegt zwar in Übereinstimmung mit Heitler** bei weiten Kernen ziemlich tief, tiefer als der zuerst genannte $^3\Sigma$-Term. Aber im Falle c liegt er wegen des starken Hochrückens von $4p\sigma$ so hoch, daß es sich im Falle c nur um Abstoßung handeln kann. Das Potentialminimum muß also bei sehr großem Kernabstand liegen. So ist es zu erklären, daß dieser Term empirisch nicht bekannt ist***. Dies ist ein besonders auffälliges Beispiel dafür, daß unsere Annahmen zu weitergehenden Schlüssen führen als die Heitler-Londonsche Theorie, die eben, wie hier wieder sehr deutlich wird, eigentlich nur für großen Kernabstand gilt. Auch Mulliken und Hund können auf Grund ihres Zuordnungsverfahrens nicht erklären, warum der fragliche $^3\Sigma$-Zustand nicht beobachtet ist****. Die auf den beobachteten Term folgenden Zustände von N_2, $^1\Pi$ und $^3\Pi$, rühren offenbar von der Elektronenkonfiguration ... $3p\sigma\ 3d\pi$ her. Diese führt bei der Dissoziation zu Atomen, von denen das eine auf einen Zustand angeregt ist, bei dem ein L_1-Elektron in die L_2-Schale gebracht ist (wahrscheinlich ein höherer Quartetterm). Da der entsprechende Term vom C (^5S) anscheinend nur 1,6 Volt über dem Grundzustand liegt (siehe I), dürfte er auch bei N nicht besonders hoch liegen. Die Bandenspektren ergeben, daß die Energie der Dissoziationsprodukte 5 Volt über der der normalen Atome liegt. Die verhältnismäßig große Dissoziationswärme (5,7 Volt) ist mit dieser Deutung in bestem Einklang (6 bindende Elektronen wie im Grundzustand). Für die beiden folgenden Zustände C und D ($^3\Pi$ und $^3\Delta$ oder $^3\Sigma$) sind die wahrscheinlichen Elektronenkonfigurationen in Tabelle 2 eingetragen. Es scheinen die einzigen zu sein, die die Bedingung erfüllen, daß bei den beobachteten Übergängen

---

* Über die Dissoziationswärme im Grundzustand vgl. G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929.

** W. Heitler, ZS. f. Phys. **47**, 835, 1928.

*** W. Heitler (l. c.) hatte zunächst angenommen, daß der bekannte Term der fragliche wäre. Dies läßt sich aber nach den neuen Ergebnissen über die Dissoziationswärme von N_2 nicht aufrechterhalten.

**** Vgl. R. S. Mulliken, l. c. S. 767.

nicht zwei Elektronen gleichzeitig springen, und daß nach den spektroskopischen Daten keine Dissoziation in normale oder in ein normales Atom und ein solches, bei dem sich ein Elektron in der M-Schale befindet, erfolgen darf.

O_2. Der Grundzustand vom O_2 ist $\ldots 3p\sigma^2\ 3d\pi^2\ {}^3\Sigma$ (Fall c), in Übereinstimmung mit der spektroskopischen Erfahrung*. Dadurch ist auch der Paramagnetismus vom O_2 erklärt**. Zu diesem Schluß sind auch schon Mulliken und Hund gelangt. Aus derselben Konfiguration entstehen noch ${}^1\Sigma$ und ${}^1\Delta$, die etwas höher liegen müßten. Von ihnen ist ${}^1\Sigma$ bekannt (oberer Zustand der atmosphärischen Sauerstoffbanden, vgl. Mulliken, l. c.). Alle drei Zustände dissoziieren in zwei normale ${}^3P$-Atome. Wie oben schon erwähnt, sind diese Zustände ziemlich stabil, da $6 - 2 = 4$ bindende Elektronen vorhanden sind. Daß ${}^3\Sigma$ der Grundzustand und sehr stabil ist, ist, wie schon erwähnt, nicht im Einklang mit der Heitler-Londonschen Theorie in ihrer ursprünglichen Fassung, die die Ergebnisse für S-Terme ohne weiteres auf P-Terme übertrug. Bei großem Kernabstand, für den diese Theorie nur gilt, muß auch hier ${}^1\Sigma$ als tiefster Zustand angenommen werden ($\ldots 4p\sigma^2$, also $\sigma^{12}\pi^4$), der ebenfalls aus zwei normalen ${}^3P$-Atomen entsteht. Wegen des starken Hochrückens von $4p\sigma^2$ führt er aber zu keinem stabilen Molekülzustand. A fortiori gilt dies für den entsprechenden $\sigma^{12}\pi^4\,{}^3\Sigma$-Zustand. Außer diesem und dem ${}^3\Sigma$-Grundzustand entsteht gruppentheoretisch noch ein dritter ${}^3\Sigma$-Zustand ($\sigma^{10}\pi^6$) aus zwei normalen Atomen. Er ist nach unseren Vorschriften $\ldots 3s\sigma\ 2p\pi^4\ 4p\sigma\ 3d\pi^2$, liegt also auch im Molekül sehr hoch, so daß es fraglich ist, ob es ein stabiler Molekülterm ist. Damit in Übereinstimmung ist die auf ganz andere Weise von mir gezogene Folgerung***, daß der zweite empirisch bekannte ${}^3\Sigma$-Term, der Anfangszustand (Emission) der Lyman-Runge-Banden, nicht aus zwei normalen O-Atomen, sondern aus einem normalen und einem angeregten ${}^1D$ O-Atom entsteht. Dieser Term ist offenbar bei weiten Kernen $\ldots 3s\sigma^2\ 2p\pi^3\ 3d\pi^3$, was im Molekül ein tiefliegender Term ist, $\ldots 2p\pi^3\ 3p\sigma^2\ 3d\pi^3$.

Außer den genannten sind weitere Terme bisher empirisch nicht bekannt. Zu erwarten ist an tiefen Termen vor allem noch $\ldots 3p\sigma\ 3d\pi^3\ {}^1\Pi$ und ${}^3\Pi$, die ähnlich wie bei N_2 höher liegen dürften als $\ldots 2p\pi^3\ 3p\sigma^2\ 3d\pi^3$. Auch sie müßten nach unseren Annahmen ähnlich

* Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.
** Vgl. I. H. van Vleck, ebenda **31**, 587, 1928.
*** G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929.

wie bei N_2 in ein normales und ein angeregtes Atom, in einem Zustand, in dem ein L_1-Elektron in die L_2-Schale gebracht ist, dissoziieren und jedenfalls eine größere Dissoziationsarbeit als der obere $^3\Sigma$-Zustand besitzen.

Von der großen Zahl (etwa 50) der gruppentheoretisch aus normalen oder schwach angeregten Atomen entstehenden Terme (allein aus zwei normalen Atomen entstehen 18) sind also auf Grund unserer Annahmen nur zwei $^3\Sigma$-Terme, ein $^1\Sigma$-, ein $^1\Delta$-, ein $^1\Pi$- und ein $^3\Pi$-Term stabile Molekülzustände.

F_2. Das F_2-Molekül hat als Grundzustand $\ldots 3p\sigma^2\ 3d\pi^4$, aus zwei normalen ^2P-Atomen entstehend. Entsprechend der Zahl $6-4=2$ der bindenden Elektronen haben wir etwa dieselbe Bindungsfestigkeit wie bei H_2 (3 Volt). Die beiden übrigen $^1\Sigma$-Zustände, die aus zwei normalen Atomen entstehen, sind bei weiten Kernen $\ldots 3s\sigma\ 2p\pi^4\ 4p\sigma\ 3d\pi^4$ und $\ldots 4p\sigma^2\ 3d\pi^2$. Beide liegen bei nahen Kernen sehr hoch (Abstoßung). Dasselbe gilt für alle drei $^3\Sigma$-Terme und für den $^1\Delta$- und $^3\Delta$-Term, die aus normalen Atomen entstehen. Von den aus diesen entstehenden Termen dürften allein noch $\ldots 3d\pi^3\ 4p\sigma\ ^3\Pi, {}^1\Pi$ als stabile Molekülterme in Betracht kommen, wenn auch mit sehr kleiner Dissoziationswärme wegen des starken Hochrückens von $4p\sigma$. Nur der $^1\Pi$-Term kann mit dem Grundzustand kombinieren*. Zwischen diesen Termen und dem Grundzustand ist noch zu erwarten $\ldots 3d\pi^3\ 4s\sigma$, der bei der Dissoziation zu einem normalen und einem stark angeregten Atom (mit einem Elektron in der M-Schale) führen müßte (s. NO) und dementsprechend eine große Dissoziationswärme haben müßte.

Wie man sieht, ist die Zahl der nach unseren Annahmen zu erwartenden tiefen Terme von F_2 sehr klein.

Ne. Führt man zwei Ne-Atome zusammen, so ist die Zahl der bindenden Elektronen nach unseren früheren Ausführungen Null. Ein stabiles Molekül kann sich in Übereinstimmung mit Heitler und London nicht bilden. Zu demselben Schluß gelangt man auf Grund analoger energetischer Betrachtungen, wie wir sie bei He angestellt haben: Im Kopplungsfall c liegt der Zustand $\ldots 3d\pi^4\ 4s\sigma^2$, der aus zwei angeregten Atomen (2×15 Volt) entsteht, tiefer als der aus zwei normalen Atomen entstehende $\ldots 3d\pi^4\ 4p\sigma^2$. Der letztere liegt also im Falle c und infolgedessen auch noch im Falle d sehr hoch über dem Zustand getrennter Atome. Nur bei sehr großem Kernabstand kann sich also ein Potential-

* Gerade eine solche Kombination ist kürzlich von Gale und Monk (Phys. Rev. **33**, 114, 1929) gefunden worden (s. a. Astrophys. Journ. **69**, 77, 1929).

minimum befinden. Die Instabilität von Ne_2 kommt in der Hundschen Theorie gar nicht heraus. Wie bei He ist auch hier ein Molekül, das sich aus zwei angeregten Ne-Atomen bildet, energetisch möglich.

In den folgenden Molekülen hat jedes Atom seine eigene K- und L-Schale, sie entsprechen also jetzt dem Kopplungsfall d. Die Moleküle Na_2* und Mg_2 sind ganz ebenso zu behandeln wie Li_2 und Be_2. Die Stelle der $3p\sigma^2$-Elektronen vertreten jetzt $5p\sigma^2$, die im Kopplungsfall d sehr hoch rücken.

Wir wollen nun noch kurz einiges über einige Moleküle, die aus ungleichen Atomen entstehen**, sagen. Schon Hund bemerkte, daß die hypothetische Reihenfolge der Elektronen um so weniger gilt, je verschiedener die beiden Kerne sind, außer natürlich bei sehr nahen Kernen (b). Da die Hydride der ersten Reihe des periodischen Systems alle diesen Kopplungsfall bilden, widerspricht es dem eben Gesagten nicht, daß Hund auf Grund seines Schemas zu den richtigen tiefen Termen der Hydride gelangt ist, obwohl die Kerne so sehr verschieden sind***. Da wir im Falle b dieselbe Reihenfolge angenommen haben wie Hund, kommen wir natürlich zu denselben Ergebnissen. Die Zuordnung zu den Termen der getrennten Atome ist aber nicht in der obigen Weise möglich. Da jedoch die im folgenden zu behandelnden Moleküle nur wenig verschiedene Kerne haben, dürfte die obige Methode bei ihnen noch anwendbar sein.

N_2^+, CN, CO^+, BO. Zunächst die Moleküle mit 13 Elektronen. Ihr Grundzustand ist $\ldots 3s\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3p\sigma\ {}^2\Sigma$. Die beiden folgenden Zustände sind $\ldots 3s\sigma^2\ 2p\pi^3\ 3p\sigma^2\ {}^2\Pi_i$ und $\ldots 3s\sigma\ 2p\pi^4\ 3p\sigma^2\ {}^2\Sigma$. Nahezu dieselben Konfigurationen (bis auf Vertauschung von $3p\sigma$ mit $3s\sigma$) sind von Mulliken auf Grund des empirischen Materials angenommen worden. Bei Annahme der Hundschen Reihenfolge ergeben sich ganz andere Konfigurationen für die tiefen Terme dieser Moleküle. Die charakteristische Verkehrtheit des ${}^2\Pi$-Terms läßt sich danach nicht erklären. Ferner muß Hund, um zu erklären, daß der Grundzustand von N_2^+ ein ungerader ${}^2\Sigma$-Term ist, den Kopplungsfall b annehmen, was wohl kaum möglich ist und was auch bei der von uns gegebenen Reihenfolge nicht notwendig ist. Da Mulliken gegenüber unserer Reihenfolge $3s\sigma$ mit $3p\sigma$ vertauscht hat, kommt auch bei ihm diese Ungeradheit nicht heraus.

---

* Siehe oben bei Li_2.

** Auch die Moleküle O_2^+ und N_2^+ wollen wir, obwohl sie gleiche Kerne haben, zusammen mit diesen behandeln, da sie einigen derselben sehr ähnlich sind.

*** Vgl. auch R. S. Mulliken, Phys. Rev. **33**, 730, 1929.

Bei CN und N_2^+ dissoziieren die beiden angeregten Zustände $^2\Pi_i$ und $^2\Sigma$ in normale Atome, während der Grundzustand, da er nur ein $3p\sigma$- bzw. L_1-Elektron hat, nach unserer Theorie in allen vier Fällen in ein normales und ein angeregtes Atom (ein L_1-Elektron in die L_2-Schale gebracht) dissoziieren muß, ein Umstand, der weder nach der Mullikenschen noch nach der Hundschen Theorie verständlich ist, der aber gerade von der Erfahrung geliefert wird (vgl. I). Daß nur der eine der angeregten Zustände ($^2\Pi_i$) von CO^+ und BO sich ebenso verhält wie bei CN und N_2^+, liegt offenbar daran, daß die Verschiedenheit der Kerne wesentlich größer ist*.

Aus dem geringen Energieunterschied der drei tiefen Terme dieser Moleküle (in allen Fällen < 6 Volt) erkennt man, daß die Schalen $3s\sigma^2\ 2p\pi^4\ 3p\sigma^2$ im Molekül (Kopplungsfall c) nicht sehr verschieden hoch liegen. Dazu kommt, daß die $3d\pi^4$-Schale sehr hoch über der $3p\sigma^2$-Schale liegt (s. oben), daß also Terme, bei denen das äußere Elektron in höhere Schalen gehoben wird, sehr hoch liegen. So ist es zu erklären, daß die Art der Übergänge nicht so ist, wie etwa bei Na, sondern Röntgencharakter trägt (vgl. Mulliken, l. c.).

Wenn unsere Zuordnungsregel auch beim Übergang zum vereinigten Atom gelten würde, was, wie gesagt, nicht notwendig ist, so würde der tiefe $^2\Sigma$-Zustand dieser Moleküle in den Normalzustand des vereinigten Atoms Al übergehen, der obere $^2\Sigma$-Zustand in einen tiefen Term desselben ($\ldots 3s\ 3p^2$), der $^2\Pi_i$-Term aber, der im Molekül zwischen beiden liegt, in einen sehr hoch liegenden Term des Al ($\ldots 2p^5\ 3s^2\ 3p^2$). Diese Zuordnung muß man auch nach Mulliken machen, wenn sein m_r-Erhaltungssatz auch beim Übergang zum vereinigten Atom gilt. Es ist dann aber auf Grund von Mullikens Promotionbegriff gar nicht zu verstehen, warum der $^2\Pi_i$-Zustand so stabil ist.

NO und O_2^+. Der Grundzustand dieser Moleküle ist $\ldots 3d\pi\ ^2\Pi$, in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Er dissoziiert in normale Atome. Bei NO ist der nächsthöhere Term $\ldots 3p\sigma^2\ 4s\sigma\ ^2\Sigma$, der in Übereinstimmung mit der großen Dissoziationswärme in ein normales N-Atom und ein O-Atom mit einem Elektron in der M-Schale dissoziiert, ob-

* Man erkennt dies auch daran, daß, entsprechend dem Verlauf der Potentialkurven und der Tatsache, daß es sich um L_2-Elektronen der Atome handelt, bei CN und N_2^+ $3s\sigma^2$ und $2p\pi^4$ bei großem Kernabstand äquivalente Schalen sind, während bei CO und BO dies, wie der Verlauf der Potentialkurven zeigt, nicht mehr der Fall ist.

Tabelle 2.

Molekül	Energie	Zustand	Elektronenkonfiguration $2s\sigma$	$3s\sigma$	$2p\pi$	$3p\sigma$	$3d\pi$	$4s\sigma$	$4p\sigma$	$5s\sigma$	Molekülkonstanten a	b	Dissoziationswärmen D^v (Volt)	D (Volt)*	Dissoziationsprodukte
Li_2	0	$^1\Sigma$	2	—	—	—	—	—	—	—	347,5	2,2	1,7	1,7	$Li\ s^3\ ^2S + Li\ s^3\ ^2S$
	2,52	$^1\Sigma$	1	1	—	—	—	—	—	—	267	3,2	0,74	3,3	$Li\ s^3\ ^2S + Li\ s^2p\ ^2P$
	?	$^1\Pi$	1	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$Li\ s^3\ ^2S + Li\ s^2p\ ^2P$
Be_2	0	$^1\Sigma$	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	$\geqslant 0$	—	$Be\ s^3p\ ^3P + Be\ s^3p\ ^3P$
BeO	0	$^1\Sigma$	2	2	4	—	—	—	—	—	1465	12,7	5,2	5,2	$Be\ s^3p\ ^3P + O\ ^3P$
	2,62	$^1\Sigma$	2	1	4	1	—	—	—	—	1354	8,9	6,4	9,0	$Be\ s^3s\ ^3S + O\ ^3P$
BeF	0	$^2\Sigma$	2	2	4	1	—	—	—	—	1253	10,2	4,8	4,8	$Be\ s^3p\ ^3P + F\ ^2P$
	4,10	$^2\Pi$	2	2	4	—	1	—	—	—	1156	8,4	4,9	9,0	$Be\ s^3s\ ^3S + F\ ^2P$
B_2	?	$^3\Sigma, ^1\Sigma, ^1\Delta$	2	2	2	—	—	—	—	—	—	—	$\geqslant 0$	—	$B\ s^3p^2\ ^4P + B\ s^3p^2\ ^4P$
	?	$^1\Sigma$	2	2	—	2	—	—	—	—	—	—	~ 0	—	$B\ s^4p\ ^2P + B\ s^4p\ ^2P$
$B^{11}O$	0	$^2\Sigma$	2	2	4	1	—	—	—	—	1874	11,7	9,2	9,2	$B\ s^3p^2\ ^4P + O\ ^3P$
	2,91	$^2\Pi_i$	2	2	3	2	—	—	—	—	1249	10,6	4,4	7,3	$B\ s^4p\ ^2P + O\ ^3P$
	5,30	$^2\Sigma$	2	1	4	2	—	—	—	—	1270	10,1	5,0	10,3	?
$(CO)^+$	0	$^2\Sigma$	2	2	4	1	—	—	—	—	2199	15,0	9,8	9,8	$C^+\ s^3p^2\ ^4P + O\ ^3P$
	1,9	$^2\Pi_i$	2	2	3	2	—	—	—	—	1627	13,3	6,2	8,1	$C^+\ s^4p\ ^2P + O\ ^3P$
	5,6	$^2\Sigma$	2	1	4	2	—	—	—	—	1704	29,3	4,3	9,9	?
C_2	0	$^3\Pi$	2	2	3	1	—	—	—	—	1630	11,7	7,0	7,0	$C\ s^3p^3\ ^5S + C\ s^4p^2\ ^3P$
	?	$^1\Sigma$	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$C\ s^3p^3\ ^5S + C\ s^3p^3\ ^5S$
	2,39	$^3\Pi$	2	1	3	2	—	—	—	—	1773	19,4	$< 5,0$	$< 7,4$	$C\ s^4p^2\ ^3P + C\ s^4p^2\ ^3P$
CN	0	$^2\Sigma$	2	2	4	1	—	—	—	—	2056	13,8	9,7	9,7	$C\ s^3p^3\ ^5S + N\ ^4S$
	1,78	$^2\Pi_i$	2	2	3	2	—	—	—	—	1729	13,5	6,8	8,6	$C\ s^4p^2\ ^3P + N\ ^4S$
	3,18	$^2\Sigma$	2	1	4	2	—	—	—	—	2144	21,3	4,8	8,0	$C\ s^4p^2\ ^3P + N\ ^4S$

Molekül	Energie	Zustand	Elektronenkonfiguration $2s\sigma$ $3s\sigma$ $2p\pi$ $3p\sigma$ $3d\pi$ $4s\sigma$ $4p\sigma$ $5s\sigma$								Molekülkonstanten a	b	Dissoziationswärmen * D^v (Volt)	D (Volt)	Dissoziationsprodukte
N_2^+	0	$^2\Sigma$	2	2	4	1	—	—	—	—	2187	16,3	9,1	9,1	$N^+ s^3p^3\,{}^5S + N\,{}^4S$
	?	$^2\Pi_i$	2	2	3	2	—	—	—	—	—	—	--	—	$N^+ s^4p^2\,{}^3P + N\,{}^4S$
	3,15	$^2\Sigma$	2	1	4	2	—	—	—	—	2395	22,8	3,5	6,65	$N^+ s^4p^2\,{}^3P + N\,{}^4S$
N_2	0	$^1\Sigma$	2	2	4	2	—	—	—	—	2345	14,4	9,3	9,3	$N\,s^4p^3\,{}^4S + N\,{}^4S$
	8,18	$^3\Sigma$	2	2	3	2	1	—	—	—	1446	13,9	3,7	11,9	$N\,s^4p^3\,{}^4S + N\,s^4p^3\,{}^2D$
	8,50	$^1\Pi$	2	2	4	1	1	—	—	—	1679	13,8	5,7	14,2	$N\,s^3p^4\,{}^4P + N\,s^4p^3\,{}^4S$
	9,35	$^3\Pi$	2	2	4	1	1	—	—	—	1718	14,4	5,3	14,6	
	13,00	$^3\Pi$	2	1	4	2	1	—	—	—	2019	26,0	1,6	14,6	$N\,s^4p^3\,{}^2D + N\,{}^2D$ od. ^2P
	14,80	$^3\Delta$ od. $^3\Sigma$	2	1	4	1	2	—	—	—	> 1718	—	> 0	> 14,8	$N\,s^3p^4\,{}^4P + N\,s^4p^3\,{}^2D$?
NO	0	$^2\Pi$	2	2	4	2	1	—	—	—	1892	14,4	6,8	6,8	$N\,s^4p^3\,{}^4S + O\,s^4p^4\,{}^3P$
	5,45	$^2\Sigma$	2	2	4	2	—	1	—	—	2352	13,0	14,0	19,0	$N\,s^4p^3\,{}^4S + O\,s^4p^3s\,{}^5S$
	5,60	$^2\Pi$	2	2	3	2	2	—	—	—	1030	7,5	4,4	10,0	$N\,s^4p^3\,{}^2D + O\,s^4p^4\,{}^3P$
O_2^+	0	$^2\Pi$	2	2	4	2	1	—	—	—	1926	16,5	6,9	6,9	$O^+ s^4p^3\,{}^4S + O\,s^4p^4\,{}^3P$
	—	$^2\Sigma$	2	2	4	2	—	1	—	—	—	—	⩾ 0	—	$O^+ s^4p^3\,{}^4S + O\,s^4p^3s\,{}^5S$
	5,2	$^2\Pi$	2	2	3	2	2	—	—	—	855	13,7	1,8	7,0	$O^+ s^4p^3\,{}^4S + O\,s^4p^4\,{}^3P$
O_2	0	$^3\Sigma$	2	2	4	2	2	—	—	—	1565	11,4	6,65	6,65	$O\,s^4p^4\,{}^3P + O\,s^4p^4\,{}^3P$
	1,62	$^1\Sigma$									1415	14,0	4,4	6,1	
	?	$^1\Delta$									—	—	—	—	
	6,09	$^3\Sigma$	2	2	3	2	3	—	—	—	708	12,4	0,96	7,05	$O\,s^4p^4\,{}^3P + O\,s^4p^4\,{}^1D$
	?	$^1\Pi$, $^3\Pi$	2	2	4	1	3	—	—	—	—	—	—	—	$O\,s^4p^4\,{}^3P + O\,s^3p^5\,{}^3P$
F_2	0	$^1\Sigma$	2	2	4	2	4	—	—	—	—	—	—	—	$F s^4p^5\,{}^2P + F\,s^4p^5\,{}^2P$
	?	$^1\Pi$, $^3\Pi$	2	2	4	2	3	1	—	—	—	—	—	—	$F\,s^4p^5\,{}^2P + F\,s^4p^4s\,{}^4P$
	?	$^1\Pi$, $^3\Pi$	2	2	4	2	3	—	1	—	—	—	—	—	$F\,s^4p^5\,{}^2P + F\,s^4p^5\,{}^2P$

* Wie bei Mulleken bedeutet D^v die reine Dissoziationsarbeit in dem betreffenden Elektronenzustand, D die Summe von D^v und der Anregungsspannung des Elektronenzustandes.

wohl er gruppentheoretisch auch aus normalen Atomen entstehen könnte (s. oben). Ein entsprechender Term ist bei O_2^+ bisher nicht bekannt. Der nächste Term, $\ldots 2p\pi^3\ 3p\sigma^2\ 3d\pi^2\ ^2\Pi$, ist wieder in beiden Fällen beobachtet. Die Extrapolation ergibt hier, daß im Falle des O_2^+ eine Dissoziation in normale Atome stattfindet, während bei NO eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom (wahrscheinlich $N\ ^2D$) erfolgt. Nun entstehen aber gerade gruppentheoretisch aus normalem O und O^+ wegen der Gleichheit der Kerne zwei $^2\Pi$-Terme ($^2\Pi_+$ und $^2\Pi_-$, die auch miteinander kombinieren können*), aus normalem N und O nur einer, und zwar wird dieser letztere nach unseren Regeln der Grundterm sein. Daß bei weiten Kernen trotz gleicher Elektronenkonfigurationen die Zuordnung zu den Atomtermen verschieden sein kann, beruht wiederum auf der Verschiedenheit der Kerne.

NO^+ und CO. NO^+ hat wie CO im Grundzustand dieselbe Elektronenkonfiguration wie N_2. Beide haben dementsprechend eine große Dissoziationswärme (vgl. Mulliken, l. c.). Bei NO^+ sind keine weiteren Terme bekannt. Die zahlreichen höheren Terme vom CO sind merklich anders als bei N_2, dementsprechend auch die Zuordnung zu den Termen der getrennten Atome. Auch dies beruht wieder auf der Verschiedenheit der Kerne. Da unsere Annahmen zunächst nur für gleiche Kerne gelten, müssen wir von einer Anwendung derselben auf CO vorläufig absehen.

In der Tabelle 2, die ganz analog gebaut ist wie die Tabelle 3 bei Mulliken, sind die Ergebnisse, zu denen wir bei den verschiedenen Beispielen gelangt sind, noch einmal zusammengefaßt.

Für freundliche Kritik und ausführliche Diskussionen möchte ich auch an dieser Stelle den Herren Prof. Born, Prof. Franck und Privatdozent Dr. Heitler von Herzen danken.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die meinen Göttinger Aufenthalt ermöglicht hat, bin ich dafür zu größtem Danke verpflichtet.

Göttingen, Juli 1929.

---

* Daß beide $^2\Pi$-Zustände von O_2^+ zu denselben Dissoziationsprodukten führen, war, wie noch Mulliken bemerkte, bisher theoretisch nicht verständlich, ist es vielmehr jetzt erst auf Grund der Arbeit von Wigner und Witmer geworden. Mulliken hatte zur Erklärung angenommen, daß die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes einen viel zu kleinen Wert für D ergibt, was allerdings den übrigen Erfahrungen mit solchen Extrapolationen widersprach, die im allgemeinen immer eher zu hohe als zu niedrige Werte liefern (siehe G. Herzberg, l. c.). Das braucht man also jetzt nicht mehr anzunehmen.

Die Bestimmung einer allgemeinen Absorption des Lichts im Weltraum.

Von **P. ten Bruggencate** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Juli 1929.)

Es wird gezeigt, wie durch Auflösung einer Integralgleichung eine eventuell vorhandene, allgemeine Absorption, die nur von der Entfernung von uns abhängen soll, bestimmt werden kann.

Die Dimensionen des größeren galaktischen Systems und der außergalaktischen Nebel, wie wir sie heute beschreiben, beruhen auf photometrischen Entfernungsbestimmungen, insofern von gewissen Gruppen von Sternen die absoluten Helligkeiten als bekannt angesehen werden dürfen und diese dann in Verbindung mit gemessenen scheinbaren Helligkeiten zur Ableitung der Entfernung jener Objekte dienen. Diese Methode hat zur wesentlichen Voraussetzung, daß im Weltraum keine merkliche allgemeine Absorption des Lichts vorhanden sei. Mehrfach sind Versuche gemacht worden, quantitative Resultate über eine Absorption im Weltraum aus Beobachtungsdaten abzuleiten, und es scheint besonders aussichtsreich zu sein, die kugelförmigen Sternhaufen dazu zu verwenden. Das Prinzip einer solchen Methode, wie sie z. B. von van Rhyn benutzt wurde*, kommt im wesentlichen darauf hinaus, daß man die photometrischen Parallaxen der Haufen mit denjenigen Parallaxen vergleicht, welche auf eine nicht durch Absorption beeinflußte Weise gewonnen sind.

In allen bisherigen Arbeiten ist versucht worden, die Durchmesser der Haufen dazu zu benutzen. Eine solche Methode erfordert aber, daß die scheinbaren Durchmesser der Haufen auf eine einwandfreie und homogene Weise bestimmt sind. Diese Bestimmung bildet aber gerade die Hauptschwierigkeit des ganzen Problems, und besonders van Rhyn hat große Sorgfalt darauf verwandt. Aber leider ist die von ihm angewandte Methode nicht einwandfrei, da sie nicht berücksichtigt, daß die Haufen- und die Vordergrundsterne im allgemeinen eine verschiedene Absorption erleiden werden. In van Rhyns Methode können dadurch recht merkliche Fehler entstehen. Z. B. werden die Sterne von N. G. C. 288 und N. G. C. 6626 nahezu die gleiche Absorption erleiden, da ihre Parallaxen (0″,000 055 und 0″,000 053) nahezu gleich sind; aber die Vordergrundsterne auf den Platten von N. G. C. 288 dürften mit allergrößter Wahr-

* Bull. Astr. Inst. Netherlands **4**, 123. (Hierüber wurde vor etwa Jahresfrist von Prof. Kienle in der Zeitschrift „Die Naturwissenschaften" referiert.)

scheinlichkeit eine sehr viel kleinere Absorption erleiden, als die Vordergrundsterne auf den Platten von N. G. C. 6626, weil die galaktische Breite des ersten Haufens — 88°, die des zweiten — 7° beträgt, und deshalb die Vordergrundsterne im ersten Falle im Mittel sehr viel näher sein dürften als im zweiten Falle. Bei N. G. C. 6656 und N. G. C. 6712 tritt umgekehrt der Fall ein, daß die jeweiligen Vordergrundsterne nahezu die gleiche Absorption erleiden werden, da beide Haufen nahezu gleiche galaktische Breiten (— 9° und — 6°) besitzen; dagegen erfahren die Sterne von N. G. C. 6656 eine sehr viel kleinere Absorption als die Sterne von N. G. C. 6712. Die Parallaxen der Haufen betragen nämlich 0″,000 118 bzw. 0″,000 030.

Es ist sehr leicht einzusehen, daß die scheinbaren Durchmesser von Sternhaufen mit ihrem allmählichen Lichtabfall zum Rande hin von einer Absorption beeinflußt werden, wie immer auch diese Durchmesser bestimmt werden mögen. In der nebenstehenden Figur sei die scheinbare Flächenhelligkeit als Funktion der Entfernung vom Zentrum des Haufens aufgetragen. Die voll ausgezogene Kurve stelle den Verlauf des Helligkeitsabfalls dar, wenn im Weltraum keine Absorption existiert. Existiert eine solche, so wird die Flächenhelligkeit einmal um einen konstanten Betrag herabgedrückt, der der mittleren Absorption des Lichts der Vordergrundsterne entspricht, die sich gleichmäßig über die Haufensterne lagern. Dadurch entstehe die strichpunktierte Kurve. Weiter ist zu bedenken, daß im allgemeinen die Haufensterne eine stärkere Absorption erleiden als die Vordergrundsterne, so daß die Flächenhelligkeit vom Zentrum bis zum wirklichen Rande des Haufens noch weiter herabgedrückt wird. Dies sei in der Figur durch die gestrichelte Linie angedeutet. Was dabei entstehen wird, ist, daß man den scheinbaren Durchmesser zu klein messen wird um das Stück RR', weil der theoretisch an der Grenze R auftretende Sprung in der Flächenhelligkeit in der Praxis stets durch eine glatte Kurve irgendwie verschmiert erscheinen wird. Aber um wieviel die scheinbaren Durchmesser zu klein gemessen werden, läßt sich auf keine Weise angeben, da jeder Anhaltspunkt für die Differenz in der Absorption des Lichtes von Vordergrund- und Haufensternen fehlt.

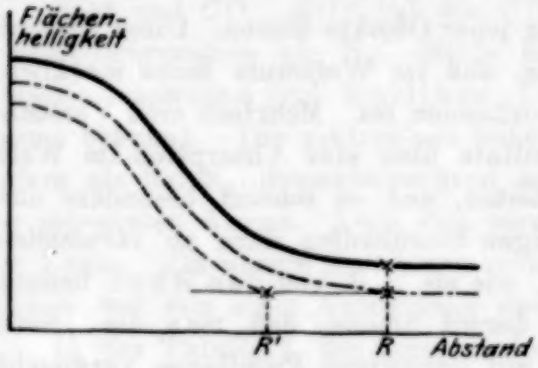


Fig. 1.

Nehmen wir zunächst der Einfachheit halber an (da dies nur zur Illustration dienen soll), alle Haufen hätten exakt gleiche wirkliche Durchmesser. Ohne eine Absorption im Weltraum würde man dann eine lineare Beziehung zwischen den scheinbaren Durchmessern und den reziproken, photometrischen Entfernungen erhalten. Durch Absorption wird nun sowohl der scheinbare Durchmesser als auch die reziproke, photometrische Entfernung verkleinert; d. h. im ungünstigsten Falle (ungünstig für eine Bestimmung der Absorption) könnten sich beide Effekte gerade ausgleichen und man würde auf einen absorptionsfreien Weltraum schließen. Wenn auch dieser Extremfall kaum eintreten wird, so wird doch stets eine starke Verwaschung des Effekts eintreten, und seine Bestimmung wird illusorisch bei der Benutzung der scheinbaren Durchmesser. Diese Tatsache ist bisher immer übersehen worden. Ebenso wurde bisher immer eine ganz bestimmte Form des Absorptionsgesetzes angenommen, wie z. B., daß pro Entfernungseinheit immer die gleiche Anzahl Größenklassen verschluckt wird, eine Annahme, die doch recht willkürlich zu sein scheint. Der Zweck der folgenden Zeilen ist deshalb, zu zeigen, wie man sich von beiden Unzulänglichkeiten bequem frei machen kann. Leider bleibt eine praktische Anwendung der folgenden theoretischen Überlegungen zunächst unmöglich, da das Beobachtungsmaterial noch nicht dazu ausreicht.

Wir beginnen damit, an Stelle des Durchmessers eine Größe einzuführen, die nicht durch Absorption gefälscht werden kann. Es ist klar, daß der Verlauf der Sterndichte (ϱ) selbst uns keine solche Größe liefern kann. Anders ist dies mit $\frac{d\varrho}{dr}$ oder $\frac{d^2\varrho}{dr^2}$, wo r die Entfernung vom Zentrum des Haufens bedeutet. Deshalb soll im folgenden die Größe

$$r = \frac{D}{2},$$

für die $\frac{d^2\varrho}{dr^2} = 0$ wird, als Größe eingeführt werden, die unbeeinflußt bleibt von einer eventuell vorhandenen Absorption. Wir nennen D den „Kerndurchmesser“ des Haufens. Zwar wird das Dichtegesetz $\varrho(r)$ bei verschiedenen Haufen etwas verschieden sein, so daß auch D von Haufen zu Haufen schwanken wird. Aber die Untersuchungen von v. Zeipel u. a. über die Dichteverteilung der Sterne in kugelförmigen Sternhaufen haben eine überraschende Ähnlichkeit des Aufbaues bei verschiedenen Haufen ergeben, so daß die Annahme, daß die Kerndurchmesser der Haufen sich um einen Mittelwert mit relativ kleiner Streuung verteilen, die gleiche Berechtigung hat, wie die bisher von allen Autoren

gemachte Annahme, daß die wirklichen Durchmesser alle nahezu gleich seien. Dabei ist selbstverständlich, daß die D auf eine homogene Weise gewonnen werden müssen, etwa dadurch, daß man die Sternzählungen bei jedem Haufen nur bis zu Sternen durchführt, die eine bestimmte Anzahl Größenklassen schwächer sind, als das Mittel der 25 hellsten Sterne des Haufens. Shapley hat bekanntlich gezeigt, daß die zu diesem Mittel gehörige absolute Helligkeit von Haufen zu Haufen nur sehr wenig schwankt, so daß die so gewonnenen Kerndurchmesser die Ausdehnung des Kernes jedes Haufens für solche Sterne ergeben, die ein und demselben Intervall absoluter Größen (also sehr wahrscheinlich auch ein und demselben Intervall der Massen) angehören.

Ist i die absolute Leuchtkraft eines Sternes, also seine scheinbare Helligkeit in der Entfernung 1, r seine wirkliche Entfernung (in Parsecs) so beobachtet man, bei Vorhandensein einer Absorption, daß der Stern die scheinbare Helligkeit

$$h = \frac{i}{r^2} \cdot \psi(r) \tag{1}$$

besitzt. Alles, was über das Absorptionsgesetz $\psi(r)$ zunächst ausgesagt werden kann, ist, daß $\psi(r)$ eine mit wachsendem r abnehmende Funktion sein muß, und daß sie für $r = 0$ den Wert 1 annimmt.

Die Größe $h_0 = \frac{i}{r^2}$ ist die scheinbare Helligkeit, die der Stern ohne Absorption haben würde. Nennt man die aus h und i, also photometrisch bestimmte, durch Absorption verfälschte Entfernung des Sternes ϱ, so liefert (1) sofort die Beziehung

$$\frac{h}{h_0} = \frac{r^2}{\varrho^2} = \psi(r), \tag{2}$$

woraus

$$\varrho = \frac{r}{\sqrt{\psi(r)}} \equiv g(r). \tag{3}$$

Löst man (3) nach r auf, so findet man eine Beziehung der Form:

$$r = f(\varrho). \tag{4}$$

Wir wollen uns auf möglichst einfache Verhältnisse beschränken und deshalb annehmen, daß die Verteilung der Kerndurchmesser der Haufen um einen Mittelwert unabhängig von ihrer Entfernung sei.

Es sei

$$\varphi_1(D) \cdot dD \tag{5}$$

die Anzahl der Haufen mit einem wirklichen Kerndurchmesser zwischen D und $D + dD$, und

$$\varphi_2(r) \cdot dr \tag{6}$$

die Anzahl der Haufen in einer wirklichen Entfernung zwischen r und $r + dr$. Was wir suchen, ist die mittlere durch Absorption verfälschte Entfernung ($\bar{\varrho}$) der Haufen mit einem bestimmten scheinbaren Kerndurchmesser (δ).

Aus (6) und (4) bestimmt sich die Anzahl der Haufen, deren durch Absorption gefälschte Entfernungen zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ liegen, zu

$$\varphi_2[f(\varrho)] \cdot f'(\varrho) \cdot d\varrho, \tag{7}$$

wobei der Akzent von f, wie gewöhnlich, einmalige Differentiation nach dem Argument bedeutet. Entsprechend findet man aus (5) und (4), bei Beachtung der Relationen

$$D = r \cdot \delta \quad \text{und} \quad dD = r \cdot d\delta, \tag{8}$$

als Anzahl der Haufen mit einem scheinbaren Kerndurchmesser zwischen δ und $\delta + d\delta$ den Wert

$$\varphi_1[\delta \cdot f(\varrho)] \cdot f(\varrho) \cdot d\delta. \tag{9}$$

Die mittlere, durch Absorption verfälschte Entfernung der Haufen mit dem scheinbaren Kerndurchmesser δ ist nun, wegen (7) und (9):

$$\bar{\varrho}(\delta) = \int_0^\infty \varrho f(\varrho) \cdot f'(\varrho) \cdot \varphi_1[\delta \cdot f(\varrho)] \cdot \varphi_2[f(\varrho)] \cdot d\varrho$$
$$- \int_0^\infty f(\varrho) \cdot f'(\varrho) \varphi_1[\delta \cdot f(\varrho)] \varphi_2[f(\varrho)] \cdot d\varrho. \tag{10}$$

Mit (3) und (4) kann dies auch geschrieben werden:

$$\bar{\varrho}(\delta) = \int_0^A r \cdot g(r) \varphi_2(r) \varphi_1(r \cdot \delta) dr - \int_0^A r \varphi_2(r) \varphi_1(r \cdot \delta) \cdot dr. \tag{11}$$

A bedeutet den Wert von r für $\varrho = \infty$, der nicht für alle Absorptionsgesetze $\psi(r)$ auch unendlich zu sein braucht, aber jedenfalls sehr groß sein wird. Gleichung (11) bietet dadurch eine gewisse Schwierigkeit, daß die obere Grenze der Integrale erst durch das unbekannte Absorptionsgesetz oder also durch die Funktion $g(r)$ bestimmt wird. Diese Schwierigkeit läßt sich jedoch leicht beseitigen. Da die Verteilungsfunktionen φ_1 und φ_2 für sehr große r äußerst rasch zu Null abnehmen, so kann das Integral im Nenner ohne weiteres bis $r = \infty$ ausgedehnt werden, ohne seinen Wert merklich zu ändern. Dann ist aber dieses Integral eine reine Funktion von δ, und wir bringen es auf die linke Seite und setzen

$$\bar{\varrho}(\delta) \cdot \int_0^\infty r \varphi_2(r) \varphi_1(r \cdot \delta) dr \equiv v(\delta). \tag{12}$$

Aus dem physikalischen Sinne unserer Aufgabe folgt aber ohne weiteres, daß auch das Integral im Zähler bis unendlich erstreckt werden darf. Nur solche Absorptionsgesetze, für die das Integral

$$\int_0^\infty r \cdot g(r) \varphi_2(r) \cdot \varphi_1(r \cdot \delta)\, dr$$

einen Sinn behält, können als vernünftig zugelassen werden.

Setzt man noch

$$u(r) \equiv r \cdot g(r) \cdot \varphi_2(r), \tag{13}$$

so wird (11) wegen (12) und (13):

$$v(\delta) = \int_0^\infty u(r) \cdot \varphi_1(r \cdot \delta)\, dr. \tag{14}$$

Setzt man φ_1 und φ_2 als bekannt voraus, so ist dies eine Integralgleichung für $u(r)$ und damit, wegen (3) und (13), für das unbekannte Absorptionsgesetz; denn $\bar{\varrho}(\delta)$ wird durch die Beobachtungen geliefert.

Gleichung (14) gehört zu einem Typus von Integralgleichungen, für die Schwarzschild eine elegante Lösungsmethode angegeben hat*. Man setzt

$$r = e^{-x} \quad \text{und} \quad \delta = e^{-y} \tag{15}$$

und kann damit (14) in die Form bringen:

$$w(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} z(x) \cdot L(x + y) \cdot dx, \tag{16}$$

wo gesetzt wurde:

$$\left.\begin{aligned} w(y) &\equiv v(e^{-y}), \\ z(x) &\equiv e^{-x} \cdot u(e^{-x}), \\ L(x + y) &\equiv \varphi_1(e^{-(x+y)}). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Gleichung (16) hat genau die Form der Schwarzschildschen Integralgleichung (I) und ihre Lösung lautet:

$$z(x) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathfrak{w}(q)}{\mathfrak{l}(q)} \cdot e^{-iqx} \cdot dq. \tag{18}$$

Dabei sind $\mathfrak{w}(q)$ und $\mathfrak{l}(q)$ die komplexen Fourierkoeffizienten der Funktionen $w(y)$ und $L(x)$, wenn diese in der Form dargestellt werden:

$$w(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{w}(q) \cdot e^{iqy} \cdot dq \quad \text{und} \quad L(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{l}(q)\, e^{iqx} \cdot dq.$$

* Astr. Nachr. **185**, 81.

Man hat also:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{w}(q) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} w(y)\, e^{-iqy}\, .\, dy \\ \text{und} \\ \mathfrak{l}(q) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} L(x)\, .\, e^{-iqx}\, .\, dx. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Bei Anwendung unserer Überlegungen wird man zunächst unter Vernachlässigung einer Absorption aus den photometrischen Parallaxen der Kugelhaufen die Verteilungsfunktionen φ_1 und φ_2 ableiten. Aus den photometrischen Parallaxen, den gemessenen scheinbaren Kerndurchmessern und $\varphi_1 \cdot \varphi_2$ ergibt sich als eine erste Näherung die Funktion $w_1(y)$. Die Umkehrung der Integralgleichung (16) liefert dann eine erste Näherung $z_1(x)$ und damit das genäherte Absorptionsgesetz $\psi_1(r)$. Hiermit sind die Verteilungsfunktionen neu zu rechnen und damit dann eine zweite Näherung $w_2(y)$ zu bestimmen, die wiederum zur verbesserten Lösung $z_2(x)$ führt usw.

Das Beobachtungsmaterial, das uns heute an photometrischen Parallaxen von Kugelhaufen und vor allem auch an scheinbaren Kerndurchmessern zur Verfügung steht, reicht wohl kaum dazu aus, um die hier entwickelten Überlegungen mit Erfolg anwenden zu können. Trotzdem halte ich es, von einem theoretischen Standpunkt aus, nicht für überflüssig, an dieser Stelle auf die obigen allgemeinen Zusammenhänge hingewiesen zu haben.

Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore.

Von **Werner Koch** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Außer den in der Zusammenfassung genannten Ergebnissen enthält die Arbeit noch folgende experimentelle Tatsachen. 1. Den Einfluß steigender Konzentration auf die Absorptionsspektra von Tl-haltigen Phosphoren (Fig. 4a bis c). 2. Die Absorptionsspektra der Chloride und Bromide von Tl und Pb in wässeriger Lösung, teils frei, teils nach Bildung von Komplexsalzen (Fig. 6a, b, 7a, b; 8a bis c.).

§ 1. Aufgabe. Unter den Alkalihalogenidphosphoren sind die mit Zusätzen von Thallium- und Bleichloridionen erzeugten durch besondere Einfachheit ihrer ultravioletten Absorptionsspektra ausgezeichnet*. Auch ist es bereits gelungen, einen Zusammenhang dieser Absorptionsspektra mit den Eigenfrequenzen der als Zusatz benutzten Schwermetallhalogenide festzustellen**. Hingegen fehlt es bisher vollständig an einer Kenntnis der Konzentrationen, mit denen diese Zusätze bzw. ihre Kationen in das Gitter des Grundmaterials eingebaut sind. Alle in den bisherigen Arbeiten des Instituts genannten Konzentrationsangaben geben lediglich den Gehalt an Fremdionen in dem zur Herstellung der Kristalle benutzten Schmelzfluß. Wir wußten seit langem aus vorläufigen Versuchen, daß die Konzentration der Fremdionen im Kristall geringer ist als im Schmelzfluß. Die vorliegende Arbeit hat die Aufgabe, in den Kristallen der wichtigsten thallium- und bleihaltigen Alkalihalogenidphosphore die Menge der Fremdionen auf direktem chemischen Wege zu ermitteln.

§ 2. Analysentechnik. Es handelt sich bei der vorliegenden Aufgabe um die Bestimmung sehr geringfügiger Metallmengen (Größenordnung 10^{-5} g). Nach längeren Vorversuchen wurde eine nephelometrische Methode gewählt. Sie beruht auf folgender Überlegung: Die Konzentration des Schwermetallions in wässeriger Lösung ist für den optischen Nachweis durch direkte Absorptionsmessungen zu geringfügig. Diese Schwierigkeit vermeidet man durch Anlagerung stärker absorbierender Komplexe an die nachzuweisenden Ionen. Am bequemsten erreicht man diese Anlagerung durch Ausfällen des Schwermetalls als Kolloid mit Hilfe von Schwefelammonium. Es wurde dabei folgendermaßen vor-

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; Magdalene Forró, ebenda **57**, 145, 1929.

** R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928; Gött. Nachr., (Math.-Phys. Klasse) 1929; ZS. f. Phys., im Erscheinen.

gegangen. Der betreffende Phosphor wurde in Wasser aufgelöst, und gleichzeitig wurden Lösungen mit gleichem prozentischen K Cl-Gehalt wie die Phosphorlösung, aber steigendem Schwermetallgehalt angesetzt. In den einzelnen Lösungen wurde dann nacheinander das Schwermetall durch einen Tropfen Schwefelammonium ausgefällt. Zur photometrischen Bestimmung wurde blaues oder violettes Licht einer Quecksilberlampe verwandt. Das Schema der Meßanordnung findet sich in Fig. 1. Mit ihrer

Fig. 1. Anordnung zur Trübungsmessung.
Lα Quecksilberlampe mit Lochblende, ∅ 3 mm. *L* Quarzlinse, $f = 8$ cm. *F* Nickeloxydglasfilter. K_1 und K_2 Quarzküvetten mit einer wirksamen Schichtdicke von 25 mm. K_1 enthielt die kolloidale Lösung. K_2 reines Wasser. Der Austausch der beiden Küvetten erfolgte mit Hilfe eines Schiebereiters. *Ph* Photozelle. *El* Elektrometer (Empfindlichkeit 20 Skt = 1 Volt). Statt mit dieser Anordnung kann die Trübung auch mit einem Doppelmonochromator gemessen werden.

Hilfe wurde zunächst eine Eichkurve aufgenommen, aus der man den Schwermetallgehalt der Phosphorlösung ablesen kann. Die Methode setzt peinlich sauberes Arbeiten voraus, denn durch verschiedene Fehlerquellen können die Trübungen grob gefälscht werden. Vor allem darf kein kolloidaler Schwefel mit ausfallen. Dieses ließ sich unter folgenden Bedingungen vermeiden:

1. Es wurde nur in Glasgefäßen doppelt destilliertes Wasser verwandt.
2. Die Küvetten durften keine Kittstellen haben.
3. Das Schwefelammonium mußte ganz farblos sein, d. h. es durften sich noch keine Polysulfide gebildet haben.
4. Die Lösungen mußten eine Temperatur unter 10° haben. Das war besonders im Sommer zu beachten.

Als weitere Fehlerquelle ist ungleiche Dispersität der Lösungen zu nennen. Sie ist aber nur zu befürchten, wenn die Temperatur der einzelnen Lösungen voneinander abweicht. Die Absorptionsmessung erfolgt am besten sofort nach dem Ausfällen, denn die Teilchen koagulieren allmählich. Die

untenstehende Fig. 2 zeigt eine willkürlich herausgegriffene Eichkurve, die mit einer Schichtdicke von 25 mm im Lichte der Wellenlänge $\lambda = 406\,m\mu$ aufgenommen ist. Unstimmigkeiten bei einer Messung erkennt man sofort an dem Streuen der Punkte der Eichkurve. Meistens ist dann das Schwefelammonium unbrauchbar und muß durch neu hergestelltes ersetzt werden.

Die Genauigkeit der Konzentrationsangaben schwankt zwischen 2 und 5%. Im Interesse der maximalen Genauigkeit wurde die zu lösende Phosphormenge so gewählt, daß der Trübungswert in die Mitte der Eichkurve fiel. Das entsprach meistens einer Schwermetallmenge von $2 \cdot 10^{-5}$ g. Mit geeigneten Küvetten lassen sich noch Mengen von 10^{-6} g auf etwa 10% genau bestimmen.

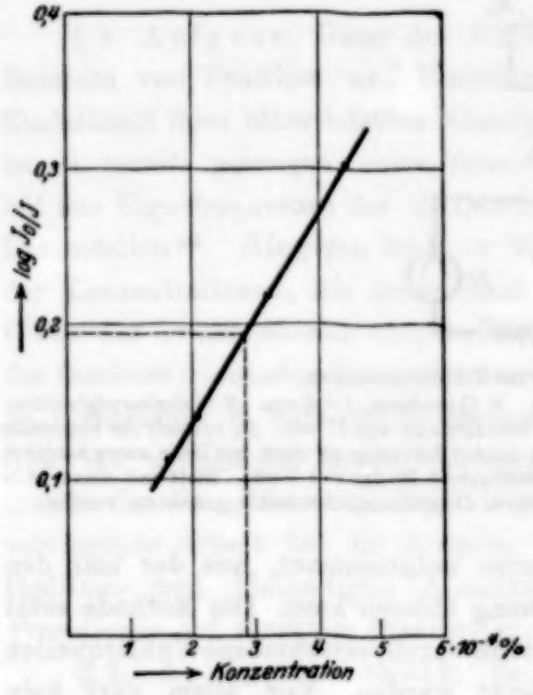


Fig. 2. Eichkurve.
Aufgenommen an Bleichloridlösungen mit einem gleichzeitigen KCl-Gehalt von 4,65%.

§ 3. Herstellung des Kristallmaterials. Durchgeführt wurde die Untersuchung an KCl-Phosphoren mit TlCl- und $PbCl_2$-Zusatz, sowie an KBr + $PbCl_2$. Die Phosphore wurden nach dem im Institut von Kyropoulos* ausgearbeiteten Verfahren aus dem Schmelzfluß hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente KCl von De Haën, das sorgfältig von allen Schwermetallspuren befreit wurde. Um möglichst homogene Kristalle zu erhalten, wurde die Wachstumsgeschwindigkeit sehr gering gewählt. Ein Kristall von 30 bis 50 g wurde in 2 bis 3 Stunden gezogen. Bei Zusatz von Thalliumionen gelang praktisch bei jeder Konzentration die Herstellung eines Einkristalles. Man brauchte nur das Halbsphäroid, das direkt am Kühler anwächst, genügend groß wachsen zu lassen (Durchmesser mindestens 3 cm). Bei Zusatz von Blei waren meist einige vergebliche Versuche nötig. Mit steigender Konzentration wurde es immer schwieriger, wirklich einen Einkristall zu erhalten. Der untersuchte Konzentrationsbereich lag zwischen 0,003 und 0,5%.

* S. Kyropoulos, ZS. f. anorg. u. allg. Chemie **154**, 308, 1926.

§ 4. Zusammenhang zwischen der Konzentration in der Schmelze und im Kristall. Nach dem Ergebnis der Analysen wurde in KCl-Phosphoren mit Pb-Ionenzusatz fast stets $^1/_{10}$ von der Schwermetallmenge in der Schmelze im Kristall eingebaut. KBr-Phosphore ließen eine Abhängigkeit des eingebauten Bruchteils von der Konzentration erkennen. Es geht bei wachsender Konzentration ein immer kleinerer Bruchteil in den Kristall hinein. Bei KCl mit TlCl-Zusatz schwankt der eingebaute Bruchteil unabhängig von der Konzentration zwischen 0,04 und 0,5. Von welchen Faktoren dieses ungleiche Verhalten der Phosphore abhängig ist, ist noch unbekannt. Jedenfalls hängt es bei den untersuchten Konzentrationen nicht, wie man vielleicht erwarten sollte, mit der ungleichen Schmelzpunktsdifferenz der beiden Komponenten bei den einzelnen Phosphoren zusammen.

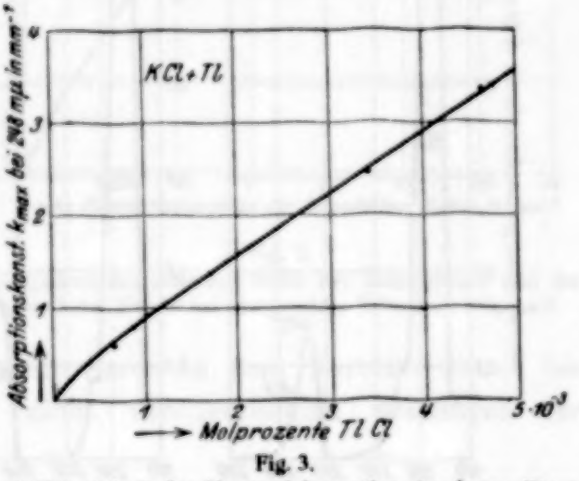


Fig. 3.
Abhängigkeit der Maximalabsorption der langwelligen Bande eines (KCl + Tl)-Phosphors vom TlCl-Gehalt.

§ 5. Zusammenhang zwischen dem Schwermetallgehalt der Kristalle und der Maximalabsorption. An nächster Stelle habe ich die Maximalabsorption der Banden in Abhängigkeit von der durch Analyse ermittelten Konzentration gemessen. Das hatte erstens den Zweck, nachträglich die Konzentrationsangaben in den Arbeiten von Hilsch und Lorenz* auf Konzentrationen im Kristall umrechnen zu können. Zweitens brauchte ich diese Werte selbst für eine bald erscheinende Untersuchung über die Zahl der Dispersionselektronen in diesen Kristallen. In Fig. 3 ist für die langwellige Bande das Ergebnis dargestellt. Jeder Konzentration entspricht eine bestimmte Absorption. Die analogen Versuche bei bleihaltigen Phosphoren waren ziemlich erfolglos. KCl-Bleiphosphore scheinen sehr inhomogen zu sein. Bei verschiedenen Stücken aus demselben Einkristall ergaben sich um 40% verschiedene Konzentrationen.

§ 6. Zusammenhang zwischen dem Schwermetallgehalt der Kristalle und der Bandengestalt. Aus Messungen, die der Fig. 3 zugrunde liegen, ergab sich außerdem, daß nicht nur die Maximal-

* R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; H. Lorenz, ebenda **46**, 558, 1928.

absorption eine Funktion der Konzentration ist, sondern auch die Gestalt der Absorptionsbande bei etwa 195 mμ. Die Fig. 4a bis c zeigen drei KCl-Thalliumphosphore von verschiedenen Konzentrationen. Bemerkenswert an ihnen ist, daß sich beide Maxima ganz verschieden verhalten. Das ergänzt die Beobachtungen von Frl. Dr. Forró* über die Temperaturabhängigkeit der Banden. Zeichnet man (Fig. 5) die Absorption bei

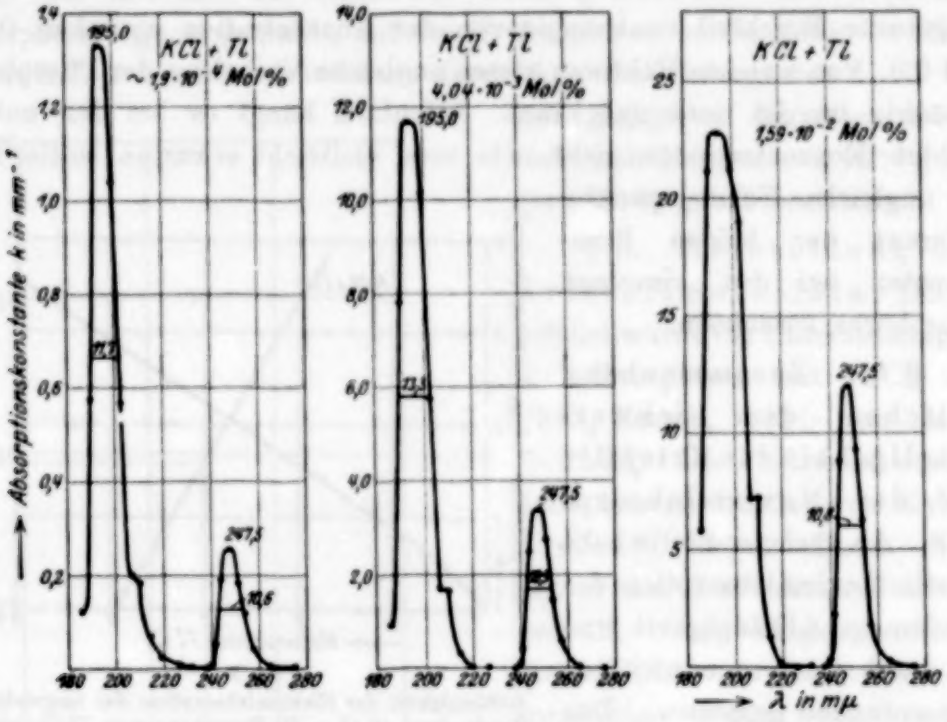


Fig. 4a. Fig. 4b. Fig. 4c.

Änderung der Bandengestalt bei steigendem Schwermetallgehalt eines KCl + Tl-Phosphors.

195 mμ als Funktion der Absorption bei 248 mμ, so sieht man, wie die Höhe der kurzwelligen Bande gegenüber der langwelligen absinkt. Die Halbwertsbreite der kurzwelligen Bande nimmt kontinuierlich zu und bei den höchsten untersuchten Konzentrationen kommt bei 200 mμ ein Nebenmaximum heraus. Die Halbwertsbreite der langwelligen Bande bei etwa 250 mμ ist innerhalb der Meßgenauigkeit von 2% konstant. Nach diesem ungleichen Verhalten sollte man an verschiedene Bandenträger denken. Doch können die ungleichen Veränderungen der beiden Banden auch in dem Sinne erfolgen, daß die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit des Systems erhalten bleibt. Eine experimentelle Entscheidung über diese Kopplung steht bisher noch aus, da durch Untersuchungen des Temperatur-

* M. Forró, ZS. f. Phys. **56**, 534, 1929.

verhaltens der Banden gleichzeitige Änderungen der Gitterstruktur wahrscheinlich gemacht sind, die eine gesuchte Kopplung überdecken.

§ 7. Absorptionsspektra wässeriger Lösungen. Der Versuch, die Absorption wässeriger Lösungen von Phosphoren zu Konzentrationsbestimmungen zu benutzen, führte nicht zu diesem praktischen Erfolg. Dafür gab er einen Einblick in die Verwandtschaft zwischen der Absorption einiger Substanzen in festem Zustand und in wässeriger Lösung. Die wesentlichsten Resultate sind bereits kurz mitgeteilt*. An dieser Stelle werden Einzelheiten der Messungen gegeben. In den Fig. 6a, b sind die Absorptionsspektra von TlCl und $PbCl_2$ in wässeriger Lösung wiedergegeben. Die Maximalabsorptionen waren in dem Bereich von 1 bis $20 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter nach hier nicht veröffentlichten Messungen der Konzentration proportional.

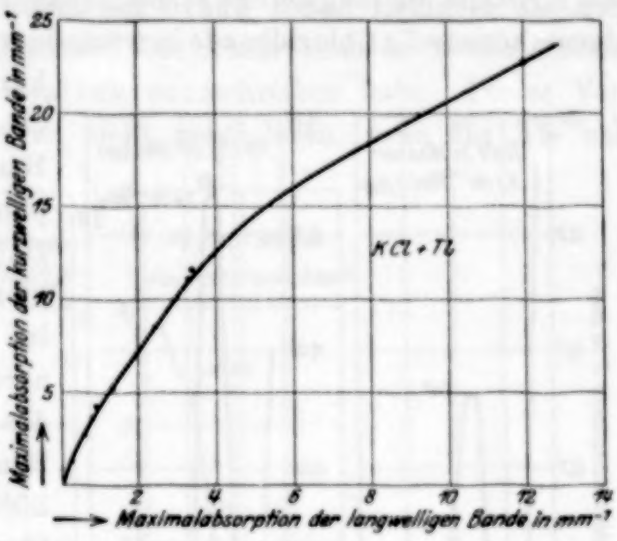


Fig. 5.
Abhängigkeit der relativen Höhe der kurzwelligen und der langwelligen Bande bei steigendem Schwermetallgehalt.

Nach den Erfahrungen von Scheibe** liegt die Eigenabsorption der Cl-Ionen in wässeriger Lösung nicht mehr in dem in Luft zugänglichen Ultraviolett. Man bekommt oberhalb von 186 mμ nur noch den kontinuierlichen Anstieg, entsprechend dem Anstieg der Absorption in Fig. 6a, b unterhalb von 195 mμ. Infolgedessen müssen die Banden bei 213 mμ bezüglich 208 mμ dem undissoziierten TlCl bzw. $PbCl_2$ zugeschrieben werden. Die Annahme derartig undissoziierter Moleküle ist unbedenklich, sind ja auch sonst bei diesen schwer löslichen Substanzen aus Leitfähigkeitsmessungen Unstimmigkeiten im Dissoziationsgrad*** bekannt.

Bei der Zuordnung der Banden zu den Energiestufen der Phosphore gingen wir von der Überlegung aus, daß sich eine Lösung ungefähr wie

* W. Koch und R. W. Pohl, Gött. Nachr. (Math.-Phys. Klasse) 1929.
** J. Franck und G. Scheibe, ZS. f. phys. Chemie (A) **139**, 22, 1928 (Haber-Band).
*** P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen. II, S. 34. Leipzig 1924.

ein geschmolzener Kristall verhalten müsse. Denn diesen beiden Zuständen ist die große Zahl der Zusammenstöße der Moleküle untereinander gemeinsam, die im festen Kristall wegfällt. Nach neueren Untersuchungen von Frl. Dr. Forró ist bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt des Kristalls die langwellige Phosphorbande stark zurückgebildet. Infolgedessen könnte die Chloridbande in wässeriger Lösung nur der entsprechenden kurzwelligen Phosphorbande zuzuordnen sein. Die kurzwellige Bande des Tl-haltigen KCl-Phosphors liegt bei 545° bei 216 mμ. Daher scheint die Zuordnung des gleichen Trägers im Phosphor und in der wässerigen Lösung die nächstliegende Annahme. Im Falle des $PbCl_2$ liegt die entsprechende Bande in wässeriger Lösung bei 208 mμ, während Frl. Forró im Phosphor bei hoher Temperatur eine Bande bei 207 mμ fand. Auch diese Zahlen sind mit einer Annahme gleicher Träger verträglich. Leider fehlt es aber an experimentellem Material zur weiteren Nachprüfung. Schon TlBr und $PbBr_2$ lassen in wässeriger Lösung keine ausgeprägten Banden mehr erkennen. Man findet derartige Messungen in Fig. 7a, b. Beide Bromide zeigen bei 196 mμ deutlich die Bande, die Franck und Scheibe (l. c.) dem Elektronenaffinitätsspektrum des Bromions zugeordnet haben. Hingegen zeigt nur das TlBr bei 210 mμ eine Bande, die man gegebenenfalls einem TlBr-Molekül zuordnen könnte*.

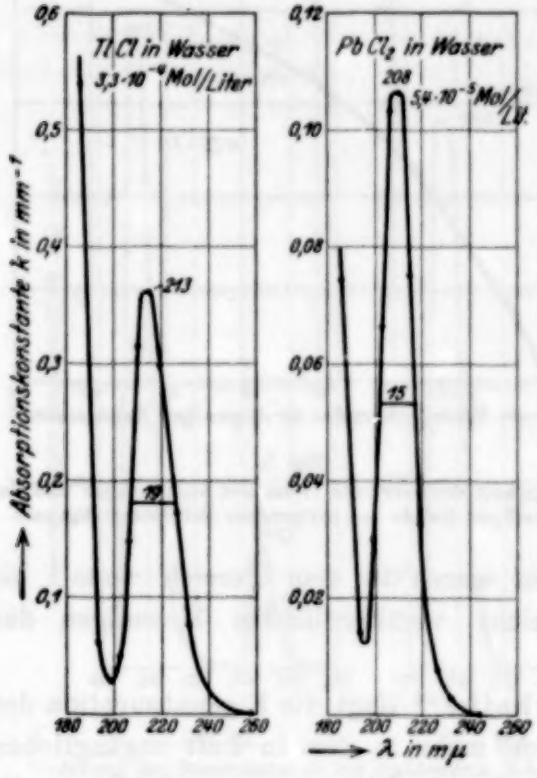


Fig. 6a. Fig. 6b.

Absorptionsspektra wässeriger Lösungen von Tl Cl und $PbCl_2$.

§ 8. Absorptionsspektra von Komplexsalzlösungen und Phosphorbanden. Fromherz und Menschick (l. c.) haben kürzlich den Versuch unternommen, die von Smakula** in Ag- und Cu-Phos-

* Entsprechend möchten wir die Absorptionsbanden von $AgClO_4$ und $Cu(ClO_4)_2$ deuten, die Fromherz und Menschick [ZS. f. phys. Chemie (B) **3**, 1] dem Ag^+- bzw. Cu^{++}-Ion zugeordnet haben.

** A. Smakula, ZS. f. Phys. **45**, 1, 1927.

phoren gefundenen Phosphorabsorptionsbanden mit den Absorptionsbanden von Silber- und Kupfer-Komplexsalzlösungen zu identifizieren. Sie haben auf diesem Wege in der Tat eine weitgehende Übereinstimmung in der Lage der Banden gefunden, die auch uns experimentell gesichert erscheint. Fromherz und Menschick haben auf Grund dieses Befundes die Auffassung vertreten, daß man allgemein die Absorptionsbande der Alkalihalogenidphosphore Komplexsalzen zuzuschreiben habe. Dieser Verallgemeinerung können wir uns nicht anschließen, denn für Tl- und

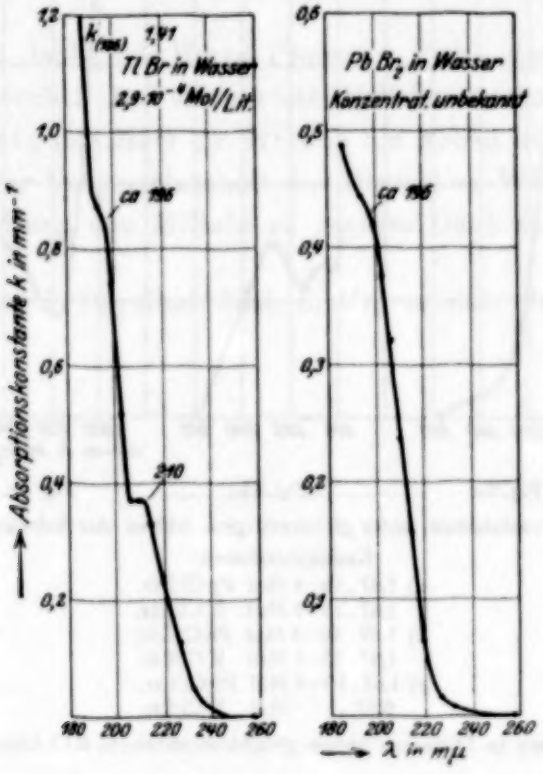


Fig. 7 a. Fig. 7 b.

Absorptionsspektra wässeriger Lösungen vom Tl Br und $PbBr_2$.

Pb-haltige Phosphore ergibt sich ein den Beobachtungen an Ag- und Cu-Phosphoren entgegengesetzter Befund. Verfolgt man bei Tl Cl- und $PbCl_2$-Lösungen optisch das Entstehen von Komplexsalzen, indem man den reinen Schwermetallhalogenidlösungen in steigender Konzentration K Cl zugibt (Fig. 8a bis c), so bemerkt man, daß die Bande der reinen Schwermetallhalogenide abgebaut wird und statt dessen eine neue Bande entsteht, die wohl Komplexsalzen zuzuordnen ist. Aus dieser Tatsache des Abbaues der einen Bande und des gleichzeitigen Entstehens einer Komplexsalzbande sieht man, daß Tl- und Pb-Komplexsalze nur eine Bande haben, während die entsprechenden Kristallphosphore noch eine zweite langwelligere

Bande bei etwa 250 mμ aufweisen. Bei wässerigen Lösungen von TlCl und $PbCl_2$ wird also die im vorigen Paragraphen erläuterte Übereinstimmung der Bandenlage mit den kristallinen Phosphoren zerstört, sobald man den wässerigen Lösungen zur Komplexsalzbildung KCl zusetzt. Doch glauben wir, daß durch diese Beobachtungen an Phosphoren der Grundgedanke von Fajans und seinen Mitarbeitern, ein Komplexsalz als

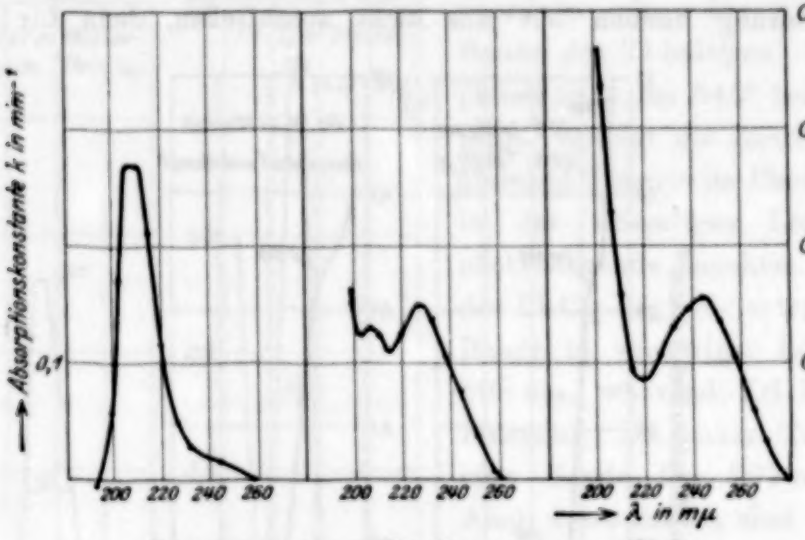


Fig. 8a. Fig. 8b. Fig. 8c.

Entstehen einer Komplexsalzbande unter gleichzeitigem Abbau der Schwermetallhalogenidbande.

Konzentrationen:

a) $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ Mol PbCl/Ltr.
$1{,}67 \cdot 10^{-2}$ Mol KCl/Ltr.
b) $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ Mol PbCl/Ltr.
$1{,}67 \cdot 10^{-1}$ Mol KCl/Ltr.
c) $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ Mol PbCl/Ltr.
0,67 Mol KCl/Ltr.

Die Lösungen wurden in Differenz gegen gleichkonzentrierte KCl-Lösungen gemessen.

Anfangsstadium einer Kristallbildung anzusehen, nicht in Zweifel gezogen wird. Einstweilen scheint die von Hilsch und Pohl verwirklichte Zuordnung der Phosphorbanden zu den ersten ultravioletten Energiestufen der „gelösten Substanzen" fruchtbarer zu sein als die Zuordnung der optischen Energiestufen zu chemischen Bindungszuständen. Denn man kann auch ohne stark deformierende Kationen scharfe Energiestufen in Fällen erzeugen, in denen sicher keine Komplexsalzbildung vorliegt, z. B. bei KJ in KCl*. Diese Banden finden als Elektronenaffinitätsspektrum des Halogenions, dessen Lage im einzelnen durch Gitterenergie und Atomeigenschaften bestimmt ist, ihre einfachste Deutung.

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **57**, 145, 1929.

Zusammenfassung. Bisher kannte man zwar für eine ganze Reihe von Alkalihalogenidphosphoren die durch große Einfachheit ausgezeichneten Absorptionsspektra, doch kannte man nicht die Konzentration der zur Erzeugung dieser Spektra notwendigen Fremdionenzusätze. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Lücke ausgefüllt und für einige Tl- und Pb-haltige Phosphore die Konzentration der Fremdionen im Kristall nach einer chemischen Methode bestimmt. Sie ergab sich je nach den Umständen 2- bis 20mal kleiner als die Konzentration der zur Kristallherstellung benutzten Schmelzflüsse.

Zum Schluß danke ich Herrn Professor Pohl, der diese Arbeit veranlaßte, recht herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft. Ebenso haben Herr Dr. Flechsig und Herr Dr. Hilsch die Arbeit durch manchen guten Rat gefördert. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, I. Physikal. Inst. d. Universität, Juli 1929.

Über neue Cadmiumhydridbanden im Ultraviolett.

Von **Ernst Bengtsson** und **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1929.)

Zwischen λ 2700 Å und λ 2200 Å wurden neue Cadmiumhydridbanden gefunden und die Erregungsbedingungen für diese näher untersucht. Die Einzelbanden bestehen aus einfachen P- und R-Zweigen und das System wurde einem $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$ Elektronensprung des ionisierten Cadmiumhydrids zugeschrieben. Die Kernschwingungsformel und die Bandenkonstanten des Systems wurden gegeben. Die Intensitätsverteilung wurde diskutiert und die Dissoziationsenergie beider Elektronenzustände sowie die Ionisierungsenergie des neutralen Moleküls berechnet. Einige Schlüsse über Termlagen und Ionisationsspannung wurden versucht.

§ 1. In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung* sind neue Zinkhydridbanden zwischen λ 2500 Å bis etwa λ 2000 Å untersucht worden. Die Banden, die nach Rot abschattiert sind, wurden mit ihren einfachen P- und R-Zweigen einem $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$-Elektronensprung des ionisierten Zinkhydrids zugeschrieben. Solche $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$-Banden mit einem ionisierten Metallhydrid als Träger sind auch für Magnesium-** und Berylliumhydrid*** festgestellt und näher auf ihre Struktur untersucht.

Die große Ähnlichkeit, die die Zink- und Cadmiumhydridbanden im sichtbaren Gebiet zeigen, läßt uns vermuten, daß auch das Cadmiumhydrid im obenerwähnten Wellenlängenbereich ein solches Bandensystem habe. Diese Vermutung wird auch durch unsere Untersuchungen bestätigt. Im Verhältnis zu der Zn-Linie $\lambda = 2138$ ($^1S \rightarrow {}^1P$) war die Nullage des Zn-Bandensystems etwas gegen Rot verschoben. Eine ähnliche Verschiebung gegen Rot finden wir auch bei einem Vergleich des neuen Cd-Bandensystems mit der Cd-Linie λ 2288 ($^1S \rightarrow {}^1P$).

Die Cadmiumhydridbanden im sichtbaren Gebiet sind von E. Hulthén und dem einen**** von uns näher untersucht worden, wobei gewisse Kombinationsbeziehungen gefunden worden sind. Diese Beziehungen sind noch weiter teils von A. Kratzer†, teils auch von E. Hulthén in seiner Dissertation 1923 geprüft und vervollständigt. Dies System wird einem $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Elektronensprung des neutralen Moleküls zugeschrieben. Außer

---

* E. Bengtsson und B. Grundström, ZS. f. Phys. **57**, 1, 1929.

** E. Hulthén, Ark. f. mat. astr. och fysik, **21**, Nr. 5, 1929; R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 157, 1929.

*** W. W. Watson, Phys. Rev. **32**, 1928; E. Bengtsson, Nature, April 6, 1929.

**** E. Hulthén und E. Bengtsson, C. R. **175**, 423, 1922.

† A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

diesem System gibt das neutrale Cadmiumhydrid auch andere Bandensysteme ($^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$)*, die eingehend von E. Svensson in einer in kurzem erscheinenden Abhandlung untersucht werden. Betreffs der Erregungsbedingungen dieser Systeme gibt E. Hulthén an, daß die Banden sowohl im Vakuumbogen wie in nicht kondensierten Entladungen in Geisslerröhren auftreten. Für kondensierte Entladungen dagegen sind sie sehr empfindlich, so daß sie mit wachsender Kapazität gradweise verschwinden.

§ 2. Als Lichtquelle wurden bei unseren Versuchen nur Vakuumbogen verwendet, die mit Gleichstrom von 440 Volt betrieben wurden, wobei die Stromstärke zwischen 1 bis 3 Amp. variiert wurde. Betreffs des Wasserstoffdruckes in der Lichtquelle ist zu erwähnen, daß dieser während der meisten Aufnahmen bei etwa 30 mm Hg gehalten worden war. Jedoch haben wir auch gute Aufnahmen der Banden im Ultraviolett bei einem Wasserstoffdruck von etwa 100 mm Hg bekommen. Der Lichtbogen brannte bei höherem Druck bedeutend ruhiger und es war hierbei leichter eine Projektion des Bogens auf den Spalt zu erhalten. Erhöht man aber den Wasserstoffdruck noch mehr, so bemerkt man ein gradweises Verschwinden der Banden $^1\Sigma' \rightarrow {}^1\Sigma$. Eine solche Abschwächung zeigen auch die Banden $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$ des neutralen Hydrids. Die Banden im sichtbaren Gebiet dagegen scheinen auch bei Atmosphärendruck gleich intensiv zu sein. In Fig. 1 sind einige Reproduktionen der Banden des ionisierten Hydrids bei verschiedenen Drucken wiedergegeben. Aus diesen Spektrogrammen wird ersichtlich, daß die Banden bei Erhöhung des Druckes schwächer werden, während z. B. die Cadmiumlinie λ 2288 ($^1S \rightarrow {}^1P$) gleich intensiv bleibt. Wir hatten zwei Quarzspektrographen zu unserer Verfügung, von denen der größere (Hilger C) für die eingehende Serienanalyse, der kleinere (Hilger E 31) dagegen für unsere Messungen von schwachen Bandenkanten verwendet wurde. Die Expositionszeit variierte zwischen 1 und 3 Stunden. Bei Messung schwacher Bandenkanten fanden wir es zweckmäßig, mit schief gegen die Platten einfallendem Licht zu arbeiten, wobei vorher kaum sichtbare Schwärzungen hervortreten. Bedingung hierfür ist jedoch, daß die Platten glasklar sind und daß der Hintergrund ganz dunkel ist.

Die eingehende Serienanalyse ist an fünf Banden ausgeführt und das Resultat in Tabelle 1 bis 5 mitgeteilt. Wir ersehen aus diesen, daß die Banden aus einfachen P- und R-Zweigen hier wie bei den analogen Zinkhydridbanden bestehen, und daß auch hier die P-Zweige etwas intensiver

* E. Hulthén, Ark. f. mat. astr. och fysik, l. c.

sind. Die Messungsgenauigkeit dürfte bei den am besten gemessenen Linien ± 1 Frequenzeinheiten betragen. Gewisse große Abweichungen davon,

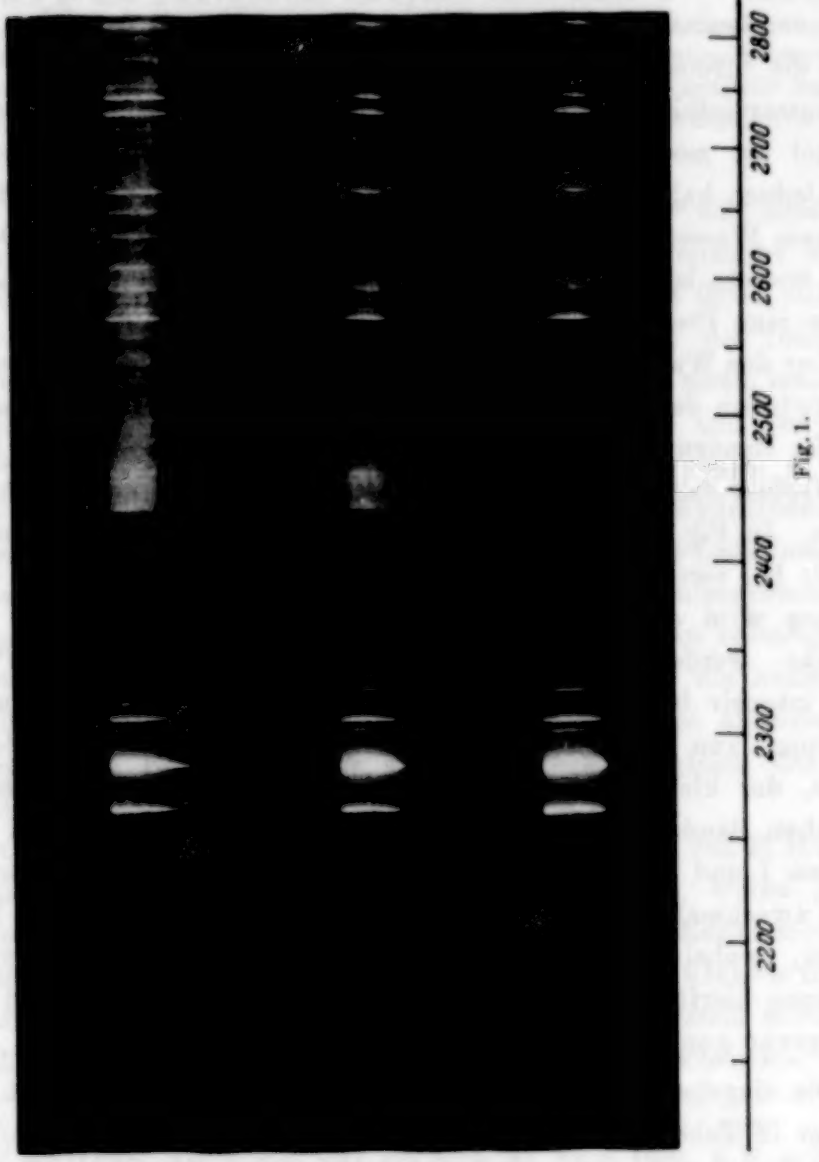


Fig. 1.

wie sie aus den in Tabelle 6 und 7 zusammengestellten Kombinationsbeziehungen hervorgehen, finden ihre Erklärung durch die zahlreichen Überlagerungen. Bei Berechnung der aus den Kombinationsbeziehungen

Tabelle 1. Cd^+H λ 2341.

j	I	P	I	R	j	I	P	I	R
0	—	—	2 ü	42 691,3	19	2	42 064,3	3 ü	42 421,8
1	2 ü	42 670,1	1	42 697,1	20	2	42 009,4	3 ü	42 384,9
2	00	42 655,2	2 ü	42 703,1	21	2	41 952,8	3 ü	42 345,2
3	0	42 639,1	2 ü	42 704,7	22	2	41 893,9	1	42 301,5
4	0	42 618,1	2 ü	42 704,7	23	2	41 832,8	1	42 257,1
5	0	42 596,9	2 ü	42 703,1	24	2	41 770,4	1	42 209,6
6	2 ü	42 574,5	1	42 699,1	25	2	41 704,8	1	42 160,2
7	2 ü	42 547,7	1	42 691,3	26	2	41 638,1	1	42 108,2
8	2	42 520,0	1	42 681,2	27	2	41 568,1	1	42 054,2
9	2	42 488,4	2 ü	42 670,1	28	1	41 496,7	1	41 997,2
10	2 ü	42 457,3	2	42 657,6	29	1	41 423,6	1	41 938,1
11	3 ü	42 421,8	2	42 640,9	30	1	41 348,4	½	41 877,4
12	3 ü	42 384,9	2	42 621,0	31	1 ü	41 271,2	0 u	41 814,6
13	3 ü	42 345,2	2	42 600,2	32	½ u	41 192,9	0	41 748,3
14	2	42 303,9	2	42 576,8	33	½	41 112,5	0	41 681,3
15	2	42 260,4	2	42 550,9	34	0	41 028,4	4 ü	41 613,3
16	2	42 214,4	2	42 521,8	35	00	40 945,5	0	41 538,9
17	2	42 166,7	2	42 492,2	36	—	—	00	41 456,1
18	2	42 116,7	2 ü	42 457,3					

Tabelle 2. Cd^+H λ 2438.

j	I	P	I	R	j	I	P	I	R
0	—	—	2 ü	40 987,2	11	2	40 745,0	2	40 963,9
1	½	40 965,6	2 ü	40 995,8	12	2	40 712,7	2	40 949,3
2	0	40 954,4	2 ü	41 001,6	13	2	40 677,8	2	40 932,9
3	0	40 936,8	2 ü	41 004,9	14	2 u	40 642,5	2	40 914,1
4	1	40 920,9	2 ü	41 006,7	15	1 ü	40 603,7	2	40 894,1
5	1½	40 901,6	2 ü	41 006,7	16	1 ü	40 563,5	2	40 872,2
6	2	40 879,6	2 ü	41 004,9	17	1 ü	40 522,6	2	40 848,9
7	2	40 857,2	2 ü	41 001,6	18	—	—	2	40 821,2
8	2	40 831,8	2 ü	40 995,8	19	—	—	2	40 792,7
9	2	40 804,7	2 ü	40 987,2	20	—	—	2	40 763,1
10	2	40 775,8	2	40 975,8					

Tabelle 3. Cd^+H λ 2461.

j	I	P	I	R	j	I	P	I	R
0	—	—	—	—	9	1	40 423,9	½ ü	40 603,7
1	0 ü	40 580,4	0	40 603,7	10	1 u	40 398,4	½	40 593,4
2	0 u	40 565,5	½ ü	40 609,7	11	1½	40 369,4	0	40 584,6
3	00	40 548,4	1 ü	40 616,4	12	0 ü	40 344,3	0	40 571,7
4	00	40 531,5	1 ü	40 616,4	13	1 ü	40 308,4	0	40 557,3
5	00	40 513,4	1 ü	40 616,4	14	1 u	40 275,9	0	40 545,0
6	1	40 494,3	1 ü	40 616,4	15	½	40 240,3	1 ü	40 522,6
7	0	40 472,1	1 ü	40 616,4	16	1 u	40 202,8	—	—
8	1	40 447,8	½ ü	40 609,7	17	0	40 161,2	—	—

Bemerkung: ü = überlagerte Linien, u = unscharfe Linien.

Tabelle 4. Cd^+H λ 2538.

j	I	P	I	R	j	I	P	I	R
0	—	—	1	39 362,7	8	1	39 220,6	1 ü	39 382,0
1	1 ü	39 342,4	1 ü	39 370,0	9	1	39 196,6	1 ü	39 377,4
2	1 ü	39 329,6	1 ü	39 377,4	10	1	39 171,9	1 ü	39 370,0
3	1 ü	39 315,2	1 ü	39 382,0	11	1	39 145,8	1 ü	39 362,7
4	2 ü	39 298,4	2 ü	39 385,3	12	2 u	39 117,9	1	39 353,4
5	0	39 281,6	2 ü	39 386,2	13	1	39 088,6	1 ü	39 342,4
6	1	39 262,2	2 ü	39 386,2	14	1	39 057,1	1 ü	39 329,6
7	1	39 241,9	2 ü	39 385,3	15	0	39 023,8	1 ü	39 315,2

Tabelle 5. Cd^+H λ 2559.

j	I	P	I	R	j	I	P	I	R
0	—	—	1 ü	39 046,3	10	1	38 867,3	1 ü	39 066,6
1	00	39 027,4	1 ü	39 052,7	11	2 u	38 844,9	1 ü	39 060,5
2	00	39 014,2	1 ü	39 060,5	12	½	38 819,3	1 ü	39 052,7
3	0	39 001,6	1 ü	39 066,6	13	1	38 793,6	1 ü	39 046,3
4	0	38 987,1	1 ü	39 070,1	14	0	38 766,8	1	39 035,1
5	0	38 970,4	1 ü	39 072,7	15	0	38 737,4	1 ü	39 023,8
6	1	38 954,6	1 ü	39 072,7	16	½ u	38 706,2	1	39 010,7
7	0	38 934,7	1 ü	39 072,7	17	00 ü	38 676,2	1	38 995,8
8	0 u	38 915,7	1 ü	39 072,7	18	—	—	0	38 980,3
9	0	38 892,5	1 ü	39 070,1	19	—	—	3 ü	38 962,6

Tabelle 6. $R(j) - P(j) = F'(j+1) - F'(j-1) = \Delta F'(j)$.

j	$n' = 0$ λ 2341	$n' = 0$ λ 2418	$n' = 0$ λ 2538	$n' = 1$ λ 2461	$n' = 1$ λ 2559
1	27,0	30,2	27,6	23	25
2	47,9	47,2	49,8	44	46
3	65,6	68,1	66,8	68	65
4	86,6	85,8	86,9	85	83
5	106,2	105,1	104,6	103	102
6	124,6	125,3	124,0	122	118
7	143,6	144,4	143,4	144	138
8	161,2	164,0	161,4	162	157
9	181,7	182,5	180,8	180	178
10	200,3	200,0	198,1	195	199
11	219,1	218,9	216,9	215	215
12	236,1	236,6	235,5	227	233
13	255,0	255,1	253,8	249	253
14	272,9	271,6	272,5	267	268
15	290,5	290,4	291,4	282	286
16	307,4	308,7	—	—	304
17	325,5	326,3	—	—	320
18	340,6	—	—	—	—
19	357,5	—	—	—	—
20	375,5	—	—	—	—

Tabelle 7. $R(j-1)-P(j+1)=F''(j+1)-F''(j-1)=\Delta F''(j)$.

j	$n''=0$ λ 2341	$n''=1$ λ 2438	$n''=2$ λ 2538	$n''=2$ λ 2461	$n''=3$ λ 2559
1	36,1	32,8	33,1	—	32
2	58,0	59,0	54,8	55	51
3	85,0	80,7	79,0	78	74
4	107,8	103,3	100,4	103	96
5	130,2	127,1	123,1	122	116
6	155,4	149,5	144,3	144	138
7	179,1	173,1	165,6	168	157
8	202,9	196,9	188,7	192	180
9	223,9	220,0	210,1	211	205
10	248,3	242,2	231,6	234	225
11	272,7	263,1	252,1	249	247
12	295,7	286,1	274,1	276	267
13	317,1	306,8	296,3	296	286
14	339,8	329,2	318,6	317	309
15	362,4	350,6	—	340	329
16	384,2	371,5	—	361	348
17	405,1	—	—	—	—
18	427,9	—	—	—	—
19	447,9	—	—	—	—
20	469,0	—	—	—	—

abgeleiteten Termkonstanten B und D haben wir erst die Termdifferenzen graphisch ausgeglichen und dann die Konstanten mit der von R. T. Birge* angegebenen semigraphischen Methode bestimmt. Die Nullagen [$\nu_0=P(0)$] sind auf gewöhnliche Weise aus den $F(j)$-Werten berechnet. Tabelle 8

Tabelle 8. Nullagen der Banden.

$n' \longrightarrow n''$		ν_{vac}
1/2	1/2	42 680,0
1/2	3/2	40 978,8
1/2	5/2	39 353,2
3/2	5/2	40 587,6
3/2	7/2	39 038,8
5/2	7/2	40 258,7

bringt die so berechneten Nullagen, wobei jedoch die Nullage der Bande $5/2 \rightarrow 7/2$ durch Extrapolierung aus der Lage der Bandenkanten bestimmt ist. Die aus diesen Nullagen berechnete Kernschwingungsformel lautet:

$$\nu = 42936{,}3 + 1248{,}9\,n' - 7{,}25\,n'^2 - [1776{,}8\,n'' - 37{,}8\,n''^2 - 0{,}028\,n''^3],$$

wobei n' und n'' die halbzahligen Kernschwingungsquanten 1/2, 3/2, ... repräsentieren. Sonstige Bandenkonstanten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

* R. T. Birge, National Research Council Bulletin Nr. 57, S. 172.

Tabelle 9. Bandenkonstanten.

	B_0	α	J_0	r_0	D_0	ω_0	x
Endzustand $^1\Sigma$	6,06	0,19	$4{,}57 \cdot 10^{-40}$	$1{,}67 \cdot 10^{-8}$	$-2{,}7 \cdot 10^{-4}$	1776,8	0,021
Anfangszust. $^1\Sigma'$	4,86	0,09	$5{,}71 \cdot 10^{-40}$	$1{,}87 \cdot 10^{-8}$	$-2{,}6 \cdot 10^{-4}$	1248,9	0,006

§ 3. Betreffs der Intensitätsverteilung zwischen den Banden ist zu bemerken, daß das Intensitätsmaximum im Verhältnis zu der Nullage des Systems nach Rot verschoben ist, genau wie bei Zn^+H. In Fig. 2, wo die Beurteilung der Intensität mit Ziffern (0 bis 10) innerhalb des Kreises angegeben ist, finden wir die intensiveren Banden in der Nähe der gezogenen Parabel. Unter anderem ergibt sich, daß die Bande $3/2 \rightarrow 1/2$ sich in dieser Umgebung befindet und von uns mit der Intensitätsziffer 5 beurteilt ist. Es ist uns aber nicht gelungen, die Linien der Bande zu messen und in Serien einzuordnen, weil die Cadmiumlinie λ 2288 eine gar zu große Schwärzung in diesem Wellenlängenbereich bewirkt.

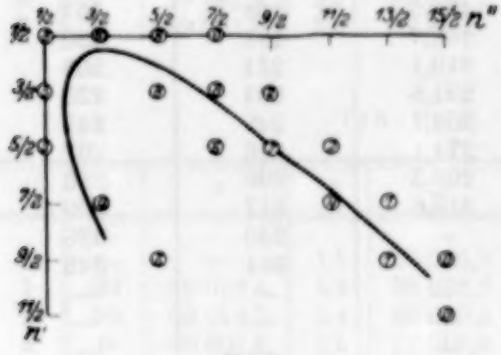


Fig. 2.

Auch die Überlegungen von Franck und Condon über die Wahrscheinlichkeit gewisser Kernschwingungszustände bieten uns vieles von Interesse, und in Fig. 3 geben wir die nach der Methode von Condon berechneten Potentialkurven. Aus diesen folgt, daß im großen die Banden größter Intensität auch die bevorzugten Übergänge repräsentieren. Wie empfindlich sich die Theorie der Intensitätsverhältnisse abspiegelt, zeigt folgendes Beispiel. Gehen wir vom Anfangsniveau $n' = 1/2$ aus und versuchen aus den Potentialkurven in Fig. 3 die bevorzugten Übergänge zu bestimmen, so bekommen wir in Cd^+H die Endzustände 3/2 bis 5/2, während dasselbe Verfahren mit den Parabeln des Zn^+H die Endzustände 5/2 bis 7/2 ergibt. Diese Abschätzungen stehen ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, wonach das Intensitätsmaximum folgenden Banden zugeordnet ist:

$$Cd^+H: 1/2 \rightarrow 3/2 \quad \text{und} \quad Zn^+H: 1/2 \rightarrow 5/2,\ 3/2 \rightarrow 7/2.$$

Um die Konvergenzgrenzen der Kernschwingungsniveaus zu bestimmen, haben wir mit Hilfe eines Niveauschemas so viele Bandenkanten wie möglich in das System einzupassen versucht. Das Ergebnis liegt in einem Kantenschema (Fig. 4), sowie in einer zusammenfassenden Tabelle

Tabelle 10. Bandenkanten.

$n' \to n''$	I	ν_{vac}	λ_{Luft}	$n' \to n''$	I	ν_{vac}	λ_{Luft}
5/2 1/2	2	45 151	2214,1	5/2 9/2	7	38 826	2574,8
7/2 3/2	4	44 632	2239,8	7/2 11/2	4	38 639	2587,3
9/2 5/2	2	44 163	2263,6	9/2 13/2	1	38 521	2595,2
3/2 1/2	5	43 938	2275,2	11/2 15/2	0	38 436	2600,9
1/2 1/2	8	42 705	2340,9	1/2 7/2	0	37 844	2641,6
1/2 3/2	10	41 007	2437,9	3/2 9/2	2	37 616	2657,7
3/2 5/2	8	40 616	2461,3	5/2 11/2	2	37 456	2669,0
5/2 7/2	6	40 287	2481,4	7/2 13/2	1	37 373	2674,9
1/2 5/2	8	39 386	2538,2	9/2 15/2	0	37 346	2676,9
3/2 7/2	8	39 073	2558,5				

(Tabelle 10) vor. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß außer den in das Schema eingeordneten Bandenkanten auch andere schwache Kanten beobachtet sind. Allem Anscheine nach gehören diese Banden dem neu-

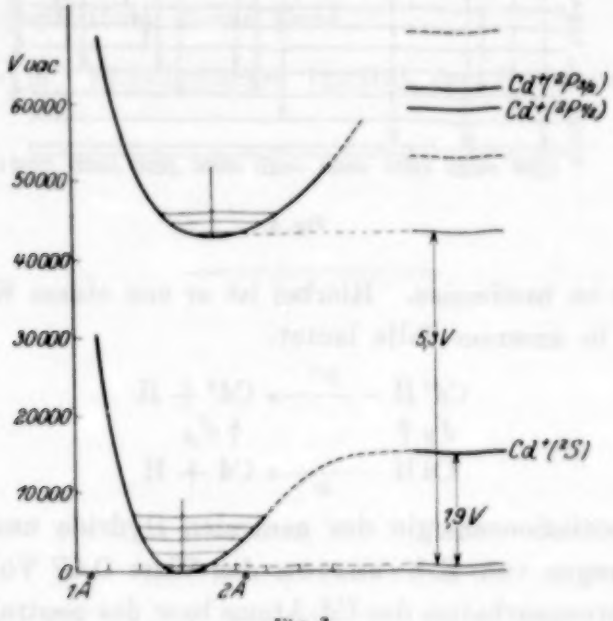


Fig. 3.

tralen Cadmiumhydrid an. Aus den Konvergenzgrenzen der Niveaus können wir graphisch die Dissoziationsenergie beider Elektronenzustände festlegen zu:

$$D' = 2{,}5 \text{ Volt}, \qquad D'' = 1{,}9 \text{ Volt},$$

wo der D''-Wert wegen der größeren Anzahl bekannter Niveaus wohl ziemlich genau sein dürfte. In Fig. 3 haben wir daher die D''-Grenze mit dem Grundterm ^2S in Cd^+ verglichen und von hieraus die D'-Grenze mit zwei gestrichelten Linien eingetragen, wobei die höhere aus einem linearen Gang der Kernschwingungsdifferenzen berechnet ist, während die niedrige eine extrem kräftige Abnahme der Differenzen repräsentiert.

Der obige D'-Wert ergibt sich als der Mittelwert dieser beiden Grenzen. Nach dieser Auffassung stammen die beiden Σ-Terme des Moleküls aus den ^2P- bzw. ^2S-Zuständen des Cd^+.

In einer seiner letzten Abhandlungen hat F. Hund* hinsichtlich der chemischen Bindung einen Weg vorgeschlagen, um die Ionisierungsarbeit

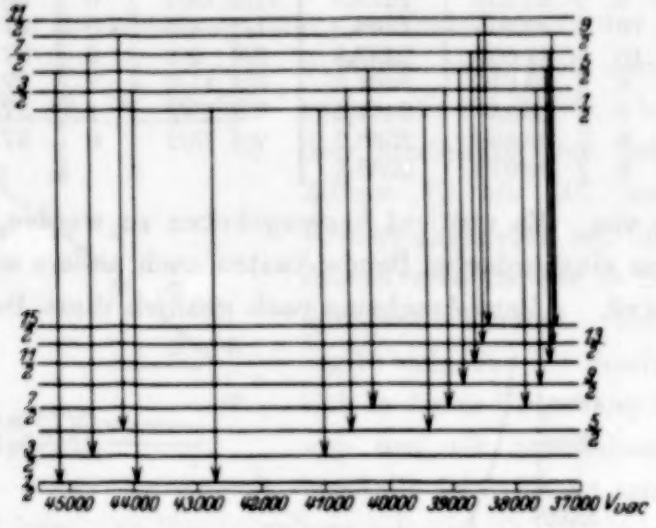


Fig. 4.

eines Moleküls zu bestimmen. Hierbei ist er von einem Kreisprozeß ausgegangen, der in unserem Falle lautet:

$$\begin{array}{ccc} Cd^+H & \xrightarrow{D''} & Cd^+ + H \\ J_M \uparrow & & \uparrow J_A \\ Cd\,H & \xrightarrow[D]{} & Cd + H \end{array}$$

D ist die Dissoziationsenergie des neutralen Hydrids und hat nach den genauen Messungen von E. Svensson den Wert 0,67 Volt. J_A und J_M sind die Ionisierungsarbeiten des Cd-Atoms bzw. des neutralen Cd-Hydrids. Wir bekommen:

$$J_M = J_A - D'' + D = 9{,}0 - 1{,}9 + 0{,}7 = 7{,}8\,\text{Volt}.$$

Aus der so berechneten Ionisierungsarbeit J_M könnten vielleicht einige Folgerungen über die Termlagen des Moleküls gezogen werden. Eine Vergleichung mit der Ionisierungsenergie der den Molekülen Zn H, Cd H, Hg H entsprechenden Atome Cu, Ag, Au (Dubletterme) dürfte dabei von Interesse sein. Für die letzten finden wir eine Ionisierungsarbeit in Volt von:

$$Cu = 7{,}7, \qquad Ag = 7{,}5, \qquad Au = 9{,}2.$$

* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 759, 1928.

Der J_M-Wert des neutralen Cadmiumhydrids steht dabei in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Ionisierungsarbeit des Ag-Atoms. Ähnliche gute Übereinstimmung zeigt sich auch bei ZnH. Unsere Resultate sind dabei im Einklang mit den Betrachtungen von Mulliken und Hund, die von allgemeinen Gesichtspunkten ausgehend eine Elektronenkonfiguration dieser Moleküle angeben, wo alle Elektronen, außer einem, in abgeschlossenen Schalen vorkommen.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. E. Hulthén, sagen wir unseren herzlichen Dank für das fördernde Interesse während der Arbeit. Auch danken wir Herrn E. Svensson für das freundliche Entgegenkommen, mit dem er uns das Manuskript über Cadmiumhydridbanden zur Verfügung gestellt hat.

Für die ökonomische Unterstützung der Arbeit schuldet der eine von uns der Nobelstiftung vielen Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Juli 1929.

Über den Starkeffekt II. Ordnung bei den Balmerschen Linien.

Von **M. Kiuti** in Tokyo (z. Zt. Berlin).

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Juli 1929.)

Es wurde der Starkeffekt II. Ordnung nach der Lo Surdoschen Methode in Feldern bis 575000 V/cm für die Feinkomponenten von H_β und H_γ quantitativ bestimmt. Die Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit der quantenmechanischen Forderung.

Der Starkeffekt II. Ordnung bei Balmerschen Linien ist schon von einigen Forschern experimentell untersucht worden, um die Folgerung der Wellenmechanik zu bestätigen. Diese Theorie fordert, wie Epstein, Wentzel und Waller unabhängig voneinander gezeigt haben, größere Werte für den Effekt als die alte Quantentheorie. Ishida und Hiyama* haben nach der Lo Surdoschen Methode experimentiert und gezeigt, daß ihre Beobachtung in groben Zügen der neuen Theorie günstig war. Rausch von Traubenberg und Gebauer** haben als Resultat des nach der Starkschen Methode ausgeführten Experiments zuerst mitgeteilt, daß die äußeren Komponenten von H_γ beträchtliche Abweichungen nach oben von den theoretischen Werten aufwiesen, während die Mittelkomponente völlige Übereinstimmung mit der Wellenmechanik zeigte. Sie haben aber kürzlich*** bemerkt, daß ihre erneute Berechnung der theoretischen Werte gute Übereinstimmung auch für äußere Komponenten ergeben könnte. Ich habe in meiner früheren Mitteilung**** über den Starkeffekt der Wasserstofflinien bemerkt, daß der Starkeffekt II. Ordnung für gewisse Komponenten deutlich größer erschien, als die damalige Quantentheorie forderte. Weil bei dieser Arbeit die erreichte Feldstärke noch nicht groß war, habe ich die gleichen Versuche wieder neu aufgenommen und konnte im letzten Herbst und Winter eine Anzahl von Photographien erhalten. Da ich sie jetzt ausgemessen habe, möchte ich meine Resultate, welche betreffs H_β und H_γ auch gute Übereinstimmung mit der Quantenmechanik zeigen, im folgenden mitteilen.

Die experimentelle Anordnung war bis auf die folgenden Veränderungen gleich, wie bei meiner früheren Arbeit. Der Kapillarröhrenteil der

---

* Y. Ishida und S. Hiyama, Sci. Pap. Inst. Phys. a. Chem. Res. Nr. 152, 1928.

** H. Rausch von Traubenberg und R. Gebauer, ZS. f. Phys. **54**, 307, 1929.

*** Dieselben, Die Naturwiss. **17**, 442, 1929.

**** M. Kiuti, Jap. Journ. of Phys. **4**, 13, 1925.

Lo Surdoschen Entladungsröhre, in welchen die Kathode eingesetzt wurde, war von dem anderen Teil trennbar, um ihn leicht waschen oder umarbeiten lassen zu können. Die Kapillarröhre hatte eine Bohrung von 0,8 bis 1 mm Durchmesser, und die Kathode war ein Aluminiumdraht von solcher Dicke, daß man ihn leicht in die Kapillarröhre einsetzen konnte. Zur Dichtung an der Schliffverbindung der beiden Teile der Entladungsröhre und am Ende der Kapillarröhre, wo die Kathode eintrat, wurde der de Khotinskysche Zement angewandt. Die Entladungsröhre war aus Quarzglas gemacht.

Die Entladung wurde mittels einer Hochspannungsgleichstromanlage angeregt, welche aus drei Transformatoren in Sternschaltung, drei Glühkathodengleichrichtern und einer großen Kapazität bestand. Die Spannung an den beiden Elektroden der Röhre wurde über 20000 Volt erhöht, und der Strom war unterhalb 1 mA. Um die Entladung zu stabilisieren, wurde ein Widerstand von 3000000 Ω in den Stromkreis eingeschaltet.

Als Spektrograph wurde ein Littrowscher Apparat gebraucht. Dieser bestand aus einem Objektiv von 60 cm Brennweite und einem 30°-Prisma aus Schwerflint* mit einer brechenden Fläche von 8×12 cm^2 und versilberter Hinterfläche. Für die Aufnahme von H_β wurde das Prisma durch ein ebenes Metallgitter mit 6×8 cm^2 gestrichener Fläche ersetzt. Die mittlere Dispersion betrug an dem Prisma 34 Å/mm bei H_γ und mit dem Gitter 28 Å/mm bei H_β. In beiden Fällen wurde die Änderung der Dispersion mit der Wellenlänge mittels Eisenspektrums genau untersucht und in folgender Weise in Rechnung gezogen. Für das Prismenspektrum ermittelte man zuerst durch drei Eisenlinien eine Hartmannsche Formel, dann berechnete man vermittelst dieser Formel die Wellenlängen der anderen Eisenlinien, welche kleine Abweichungen von den wahren Werten zeigten. Man stellte diese Abweichungen als Funktion der Wellenlängen in einer Kurve dar. Um unbekannte Wellenlängen zu bestimmen, wandte man dieselbe Formel an und hatte den aus der Kurve abzulesenden Betrag als Korrektion anzubringen. Auch für das Gitterspektrum verfuhr man in ähnlicher Weise, nur wurde anstatt der Hartmannschen Formel eine lineare Formel benutzt.

* Dies Schwerflintglas wurde von der Japanischen Optischen Industriegesellschaft aus reinen Bestandteilen hergestellt und hat trotz seiner starken Brechung ($n_D = 1{,}65$) eine große Durchsichtigkeit für das violette Licht. Auch wurde das Polieren von derselben Firma durchgeführt. Der Verfasser möchte der Firma für ihre Unterstützung bei der Herstellung des Primas seinen besten Dank aussprechen.

Im Lo Surdoschen Aufspaltungsbilde laufen gewöhnlich die Komponenten so schief, daß eine kleine Abweichung der Meßrichtung von der Zerlegungsrichtung bedeutende Fehler verursachen kann. In der vorliegenden Arbeit wurde immer ein solches Aufspaltungsbild erzielt, in welchem die Zerlegung in einer kleinen Entfernung von der Kathodenfläche einen

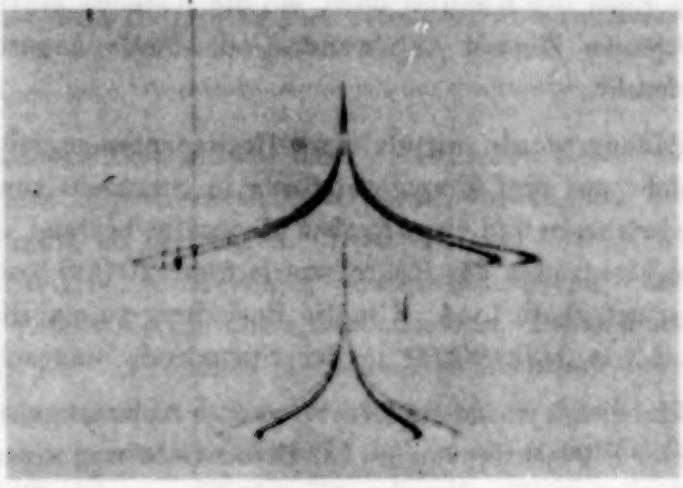


Fig. 1. H_β. $F_{max} = 526\,000$ V/cm. Vergrößerung 7,3.

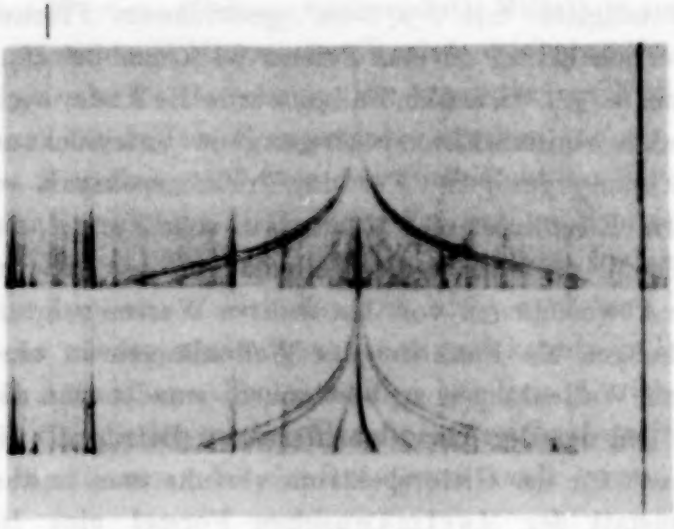


Fig. 2. H_γ. $F_{max} = 528\,000$ V/cm. Vergrößerung 6,7.

Maximalwert zeigte, wie es bei den in Fig. 1 und 2 reproduzierten Photographien zu sehen ist. Als man die Entladung mit einer neuen Kapillarröhre betrieb, zeigte die Feldstärke im Kathodendunkelraume anfangs nicht solche Verteilung, sondern sie vergrößerte sich immer nach der Kathodenfläche und nahm dort einen sehr großen Wert an. Diese große

Feldstärke dicht an der Kathodenfläche begann dann sofort abzunehmen, und die Abnahme schritt fort, bis nach etwa 15 Minuten ein von der Kathodenfläche getrenntes Maximum entstand. Der letzte Zustand hielt danach ohne merkliche Änderung an*. Die Aufnahmen wurden meistens mit einer Expositionszeit von 5 Minuten gemacht. Dadurch, daß man die Komponentenlagen immer an der Stelle des Zerlegungsmaximums maß, ließ sich die oben erwähnte Schwierigkeit beseitigen.

Die Anwendung der durch die Eisenlinien ermittelten Hartmannschen Formel auf die gemessenen Komponenten geschah in der Weise, daß sie für die unzerlegte Linie die richtige Wellenlänge (H_γ: 4340,47 Å) gab. Da aber die unzerlegte Linie im allgemeinen an der Stelle des Aufspaltungsmaximums fehlte, hatte man die Lage, die sie dort besetzen sollte, auf irgend eine Weise zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das Xe- oder He-Spektrum auf jedem Aufspaltungsspektrum überlagert aufgenommen. Man maß die Lage der unzerlegten Linie auf dem oberen Teile des Aufspaltungsbildes in bezug auf die Xe- oder He-Linien, und indem man diese relativen Lagen auf den unteren Teil anwandte, wurde die erwähnte Lage festgestellt. Man könnte die Wellenlängen der Komponenten direkt aus denen der Vergleichslinien bestimmen, aber das hier genommene Verfahren schien beim Gebrauch eines lichtstarken Spektrographen sicherer zu sein.

Die Komponenten hatten noch eine gewisse Verbreiterung, und bei der Messung trat eine Unsicherheit auf, welche zuweilen einige zehntel Å betrug. Deshalb zeigten die Feldstärken, welche aus der Aufspaltung von verschiedenen Komponentenpaaren berechnet wurden, Abweichungen von ungefähr 0,4 %. Die Verbreiterung hatte aber keinen großen Einfluß auf die Feststellung des Starkeffekts II. Ordnung, weil es hier auf die Bestimmung der Mittellage des fast symmetrisch spaltenden Komponentenpaares ankam. Allerdings war die oben gegebene Unsicherheit noch kleiner als der Unterschied zwischen den Folgerungen aus der alten und aus der neuen Theorie, zwischen welchen man zu entscheiden hatte.

Die gewonnenen Resultate sind in den nachstehenden Tabellen zusammengefaßt, und zwar sind dort die Aufspaltung ($\Delta_+ \nu + \Delta_- \nu$) und die Rotverschiebung ($\Delta_2 \nu$, d. h. der Starkeffekt II. Ordnung) der einzelnen Komponentenpaare in Wellenzahl (cm^{-1}) ausgedrückt gegeben. Der Vergleich mit den theoretischen Werten geschieht in Fig. 3 bis 16. In den

* Der Vorgang bezieht sich möglicherweise auf die Bildung von Metallbeschlägen auf der Röhrenwand in der unmittelbaren Nähe der Kathodenfläche.

Tabelle 1.

Aufspaltung und Rotverschiebung der Komponenten von H_β in cm^{-1}.

	$\Delta = \pm 10\,(\pi)$		$\Delta = \pm 8\,(\pi)$		$\Delta = \pm 6\,(\pi)$		$\Delta = \pm 6\,(\sigma)$		$\Delta = \pm 4\,(\sigma)$		$\Delta = \pm 2\,(\sigma)$	
	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$
1	678,9	9,3	× 543,8	9,6	—	—	407,5	10,0	271,8	9,2	136,9	10,1
2	661,7	8,9	—	—	—	—	398,4	9,3	267,7	8,8	—	—
3	588,5	7,1	470,8	7,5	—	—	—	—	—	—	—	—
4	384,3	3,0	307,7	3,4	230,4	3,6	233,6	4,0	155,8	2,9	78,1	3,5

Feldstärke für Aufnahmen in der oberen Tabelle.

1	2	3	4
528	516	457	$300 \cdot 10^3$ V/cm

Tabelle 2a.

Aufspaltung und Rotverschiebung der π-Komponenten von H_γ in cm^{-1}.

	$\Delta = \pm 18$		$\Delta = \pm 15$		$\Delta = \pm 5$		$\Delta = \pm 2$	
	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$
1	1347,5	42,3	1121,7	43,5	× 378,5	49,1	148,2	47,9
2	1228,5	35,3	1027,7	38,7	—	—	—	—
3	× 1131,1	31,1	949,7	31,4	× 317,8	33,4	× 125,9	34,3
4	988,2	23,5	—	—	—	—	—	—
5	915,2	20,5	× 756,8	23,0	× 255,5	20,2	98,7	21,3
6	867,7	18,3	723,7	20,2	× 242,3	22,0	96,2	20,8

Tabelle 2b.

Aufspaltung und Rotverschiebung der σ-Komponenten von H_γ in cm^{-1}.

	$\Delta = \pm 13$		$\Delta = \pm 10$		$\Delta = \pm 3$		$\Delta = 0$
	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_+\nu + \Delta_-\nu$	$\Delta_2\nu$	$\Delta_2\nu$
1	× 971,3	47,2	× 744,8	45,8	225,1	46,7	46,2
2	889,5	38,5	683,6	35,7	210,5	41,7	40,7
3	× 821,1	32,2	× 626,5	29,5	190,8	35,1	35,2
4	—	—	552,7	25,7	164,4	24,2	24,5
5	662,8	20,0	510,1	22,4	152,5	21,4	21,5
6	—	—	× 478,3	18,1	141,4	18,6	18,8

Feldstärke für Aufnahmen in den oberen Tabellen.

1	2	3	4	5	6
575	530	467	425	392	$371 \cdot 10^3$ V/cm

Figuren ist die Rotverschiebung als Funktion des Quadrates der von Δ geteilten Aufspaltung des betreffenden Komponentenpaares dargestellt; die $\odot$ beziehen sich auf die oben gegebenen Resultate, und die ausgezogene Kurve entspricht der Forderung der Quantenmechanik, die gestrichelte Kurve derjenigen der alten Quantentheorie. Für die Mittelkomponente

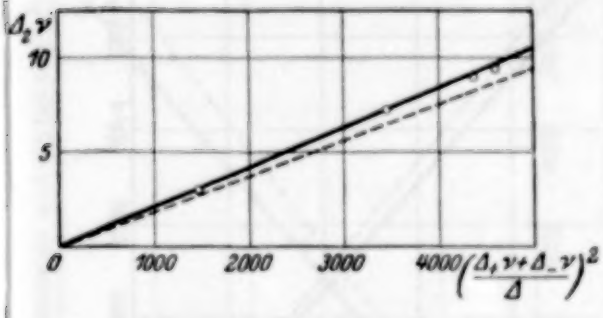


Fig. 3. Komponenten $\Delta = \pm 10\ (\pi)$ von H_β.

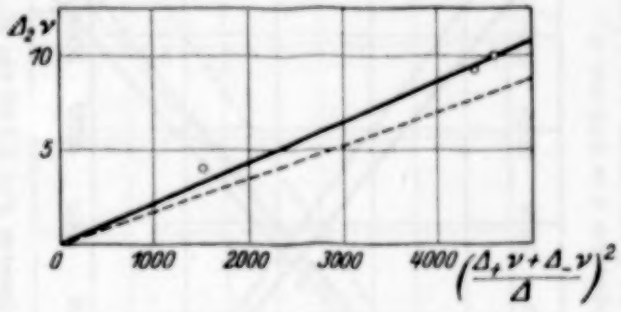


Fig. 6. Komponenten $\Delta = \pm 6\ (\sigma)$ von H_β.

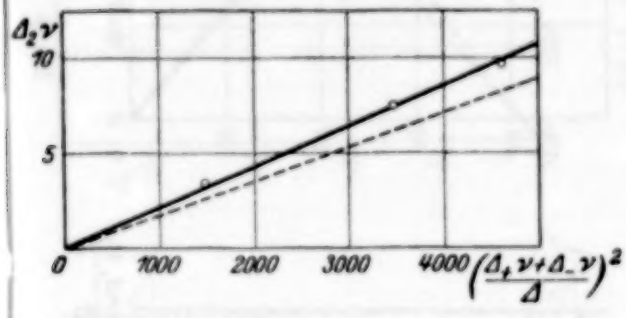


Fig. 4. Komponenten $\Delta = \pm 8\ (\pi)$ von H_β.

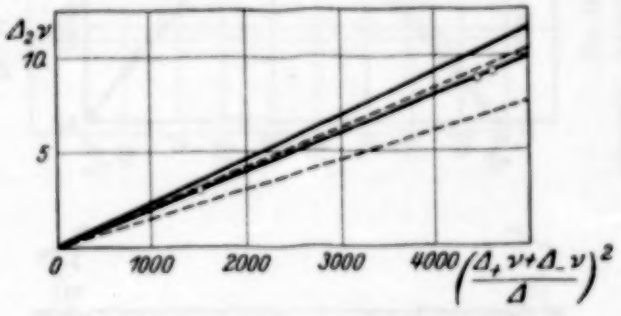


Fig. 7. Komponenten $\Delta = \pm 4\ (\sigma)$ von H_β.

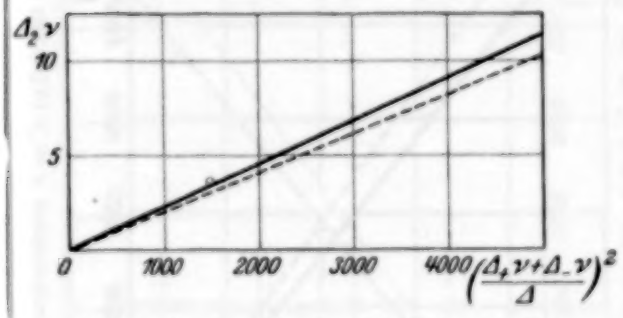


Fig. 5. Komponenten $\Delta = \pm 6\ (\pi)$ von H_β.

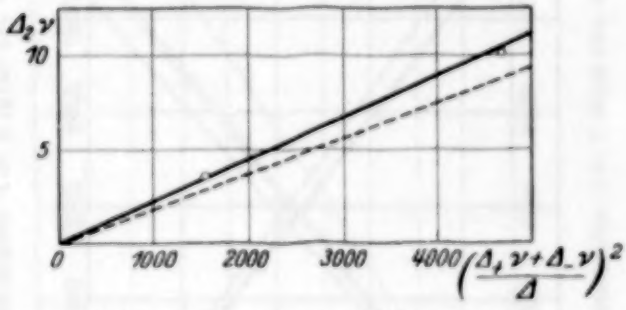


Fig. 8. Komponenten $\Delta = \pm 2\ (\sigma)$ von H_β.

von H_γ, $\Delta = 0$, betrifft die Abszisse die Aufspaltung des nächsten Komponentenpaares $\Delta = \pm 3$. In der Berechnung der theoretischen Werte wurde das Glied III. Ordnung* in Betracht gezogen, so daß die Kurven

* Der Koeffizient des Gliedes III. Ordnung wurde nach der Wellentheorie von S. Doi (Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **10**, 223, 1928) berechnet, und nach der klassischen Theorie von M. Kiuti (Jap. Journ. Phys. **4**, 18, 1925).

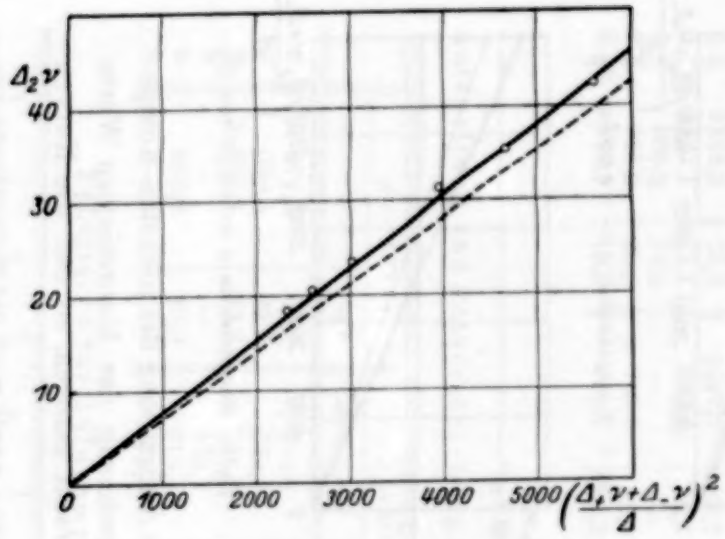


Fig. 9. Komponenten $\Delta = \pm 18\,(\pi)$ von H_γ.

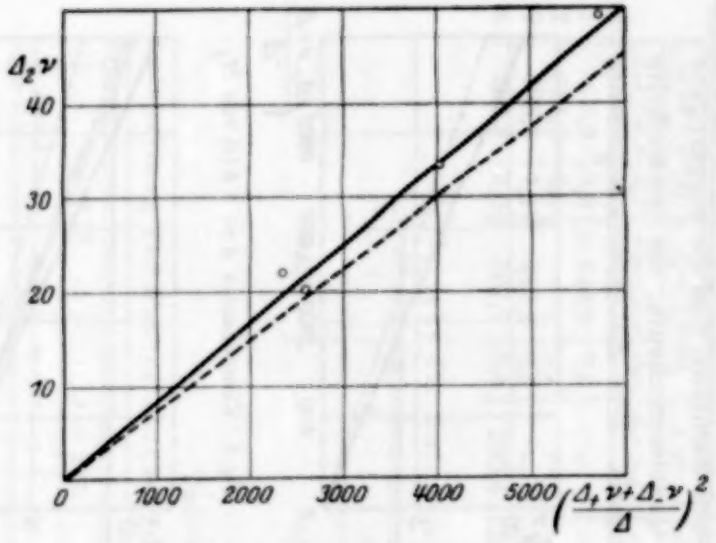


Fig. 11. Komponenten $\Delta = \pm 5\,(\pi)$ von H_γ.

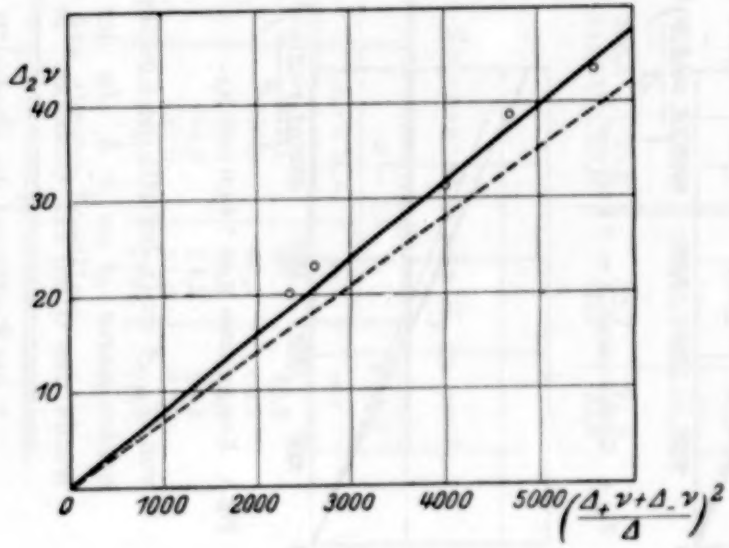


Fig. 10. Komponenten $\Delta = \pm 15\,(\pi)$ von H_γ.

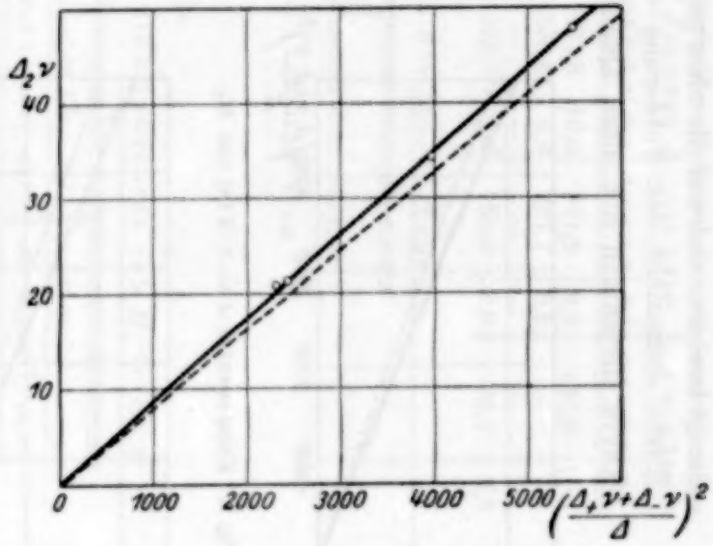


Fig. 12. Komponenten $\Delta = \pm 2\,(\pi)$ von H_γ.

Fig. 10. Komponenten $\Delta = \pm 15\,(\pi)$ von H_γ.

Fig. 12. Komponenten $\Delta = \pm 2\,(\pi)$ von H_γ.

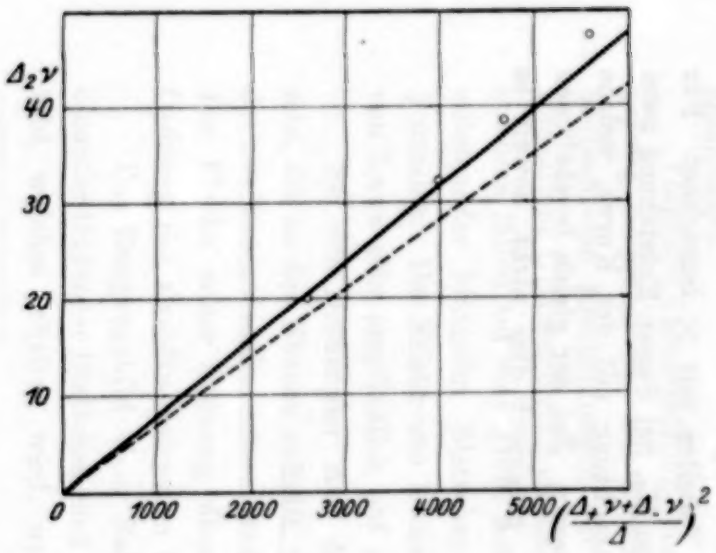


Fig. 13. Komponenten $\Delta = \pm 13\,(\sigma)$ von H_γ.

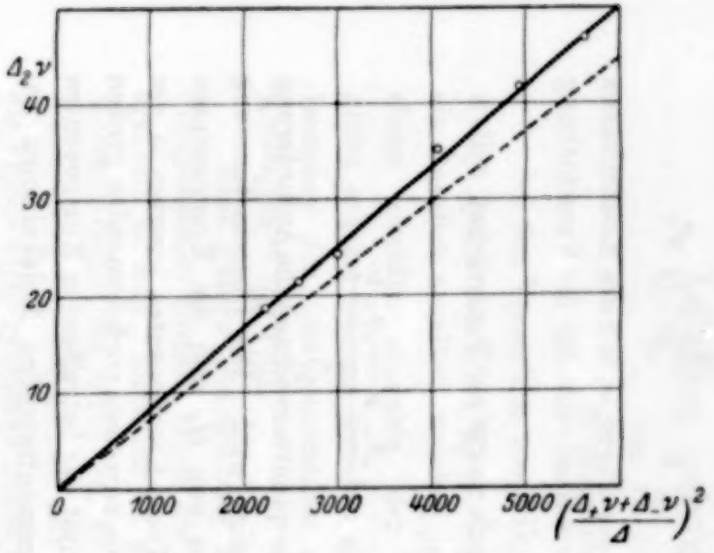


Fig. 15. Komponenten $\Delta = \pm 3\,(\sigma)$ von H_γ.

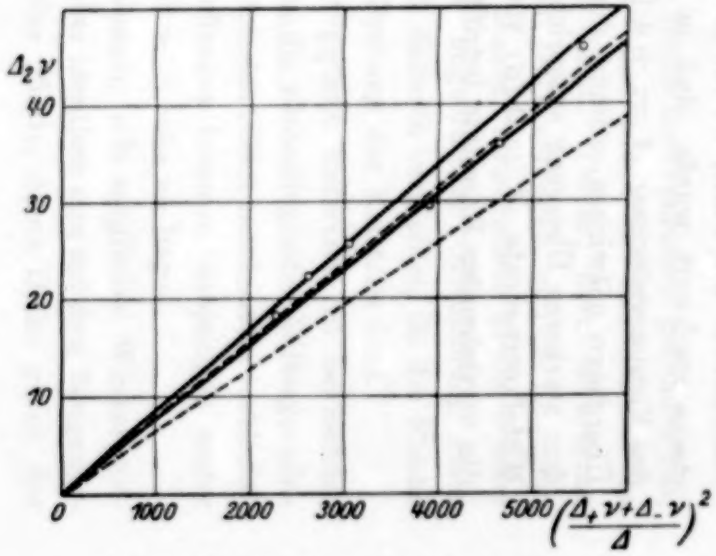


Fig. 14. Komponenten $\Delta = \pm 10\,(\sigma)$ von H_γ.

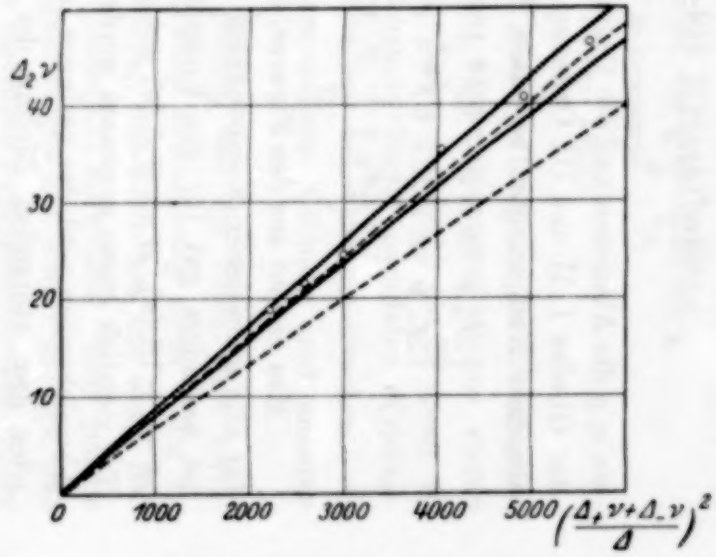


Fig. 16. Komponente $\Delta = 0\,(\sigma)$ von H_γ.
Abszisse: Aufspaltung der Komponenten $\Delta = \pm 3\,(\sigma)$ von H_γ.

in den Figuren ein wenig nach unten gekrümmt sind und durch eine Gleichung folgender Form dargestellt werden können:

$$x = \frac{(2a)^2}{\Delta^2}\frac{1}{b}y + \frac{2(2a)(2c)}{\Delta^2}\frac{1}{b^2}y^2 + \frac{(2c)^2}{\Delta^2}\frac{1}{b^3}y^3,$$

wo x, y die Abszissen und die Ordinaten der Figur, a, b, c die Koeffizienten der Glieder I., II. und III. Ordnung in dem Ausdruck für die Verschiebung einzelner Komponenten bedeuten, d. h.

$$\begin{cases} \Delta_+ \nu = aF - bF^2 + cF^3 + \cdots, & (F = \text{Feldstärke}) \\ \Delta_- \nu = aF + bF^2 + cF^3 + \cdots, \end{cases}$$

$$x = \left(\frac{\Delta_+ \nu + \Delta_- \nu}{\Delta}\right)^2, \quad y = \frac{\Delta_- \nu - \Delta_+ \nu}{2}.$$

Man ersieht aus den Figuren, daß die quantenmechanische Anforderung für alle gemessenen Komponenten bestätigt wird. Die Übereinstimmung ist besonders gut für die Komponenten von H_β und die Komponenten $\Delta = \pm 18$ (π), $\Delta = \pm 3$ (σ) von H_γ. Diese Komponenten konnten in der Tat ziemlich genau gemessen werden. Die zuweilen vorkommenden großen Abweichungen sind der geringen Intensität der betreffenden Komponenten oder dem störenden Einfluß der zusammentretenden Molekellinien zuzuschreiben. Die Fälle, wo die genaue Messung durch die letztere Ursache etwas erschwert wurde, sind in den Tabellen mit $\times$ bezeichnet. Für das Komponentenpaar $\Delta = \pm 4$ (σ) von H_β, bei dessen Entstehung zwei Übergänge mitwirken, stimmt die Beobachtung mit der Kurve, welche dem stärkeren Übergang entspricht, überein. Bei der gleich beschaffenen Mittelkomponente $\Delta = 0$ (σ) von H_γ geschieht dies nicht, soweit es die vorstehenden Resultate betrifft.

Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einer sehr dünnen Kristallplatte.

Von **W. Linnik** in Leningrad.

(Eingegangen am 19. Juni 1929.)

Bei den Versuchen von Kikuchi* über die Beugung der Elektronenwellen bei ihrem Durchgang durch sehr dünne Glimmerblättchen wurde ein Resultat erhalten, welches in erster Näherung durch die Beugung an einem zweidimensionalen, der Blättchenoberfläche parallelen Kristallgitter erklärt werden konnte. Dasselbe war bei meinen Versuchen über Beugung der Röntgenstrahlen an zerspaltenem Glimmer und anderen Kristallen** der Fall.

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß der Effekt des zweidimensionalen Gitters allein die beobachtete Erscheinung nicht völlig zu erklären vermag. Zunächst ist merkwürdig, daß Blättchen, die etwa 100 Molekularschichten enthalten, keinen Raumeffekt aufweisen. Eine genaue Ausmessung der Aufnahmen mit Röntgenstrahlen hat weiter gezeigt, daß die Flecke nicht genügend genau einem einfachen zweidimensionalen Gitter entsprechen.

Folgende Voraussetzung, die ihre Stütze im Experiment gefunden hat, vermag scheinbar die mit Elektronenwellen sowie mit Röntgenstrahlen beobachteten Erscheinungen gut zu erklären. Dünne, durch Erhitzung zerspaltene Glimmerblättchen sind recht stark verbogen, und die Röntgenstrahlen fallen auf eine große Anzahl dünner, verschiedene kleine Winkel miteinander bildender Blättchen mit ungeordneter Orientierung ihrer Normalen. Der Effekt von Laue wird dadurch vernichtet, da die Flecke von Laue sehr empfindlich auf eine Drehung des Kristalls sind.

Bei den Drehungen muß die Braggsche Reflexion zu beobachten sein, die an den Ebenen auftritt, welche die nächstliegenden Gittergeraden der zweidimensionalen untereinander liegenden Gitter miteinander verbindet. Die Flecke erster Ordnung dieser Reflexion kommen denjenigen erster Ordnung der zweidimensionalen Gitter sehr nahe zu liegen.

Das Beugungsbild einer Reihe dünner, alle möglichen Winkel miteinander bildender Blättchen muß offenbar identisch sein mit dem Beugungsbild, welches erhalten wird, wenn eine Platte, deren Dicke gleich der

---

* S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928.

** W. Linnik, Nature **123**, 104, 1929, Nr. 3103.

Summe aller Blättchen ist, während der Aufnahme gleichmäßig gedreht wird. Die Drehung muß um einen vom Strahl passierten Punkt erfolgen, und zwar derart, daß alle möglichen Richtungen der Plattennormale während der Aufnahme einen bestimmten Raumwinkel gleichmäßig ausfüllen.

Zur Prüfung dieser Voraussetzung wurde folgender Versuch ausgeführt: Ein enges Röntgenstrahlenbündel ($Cu\,K_\alpha$) wurde durch eine 0,15 mm dicke Glimmerplatte hindurchgeschickt. Diese Platte wurde langsam um die Vertikalachse gedreht und gleichzeitig schnellen Schwingungen um die Horizontalachse ausgesetzt. Auf diese Weise füllte die Plattennormale stetig den Raumwinkel von etwa 24° aus. Hinter der Glimmerplatte befand sich eine photographische Platte, auf der das Beugungsbild erhalten wurde.

Die hierbei gewonnenen Aufnahmen unterscheiden sich wenig von den Aufnahmen des Beugungsbildes von zerspaltenem Glimmer.

Eine solche Drehung des Kristalls um zwei Achsen ist wohl gewissermaßen eine Entwicklung der Methode von Schiebold und erlaubt, die Anordnung der Moleküle in der zur Strahlrichtung senkrecht gelegenen Ebene zu bestimmen.

Mir scheint, daß hieraus eine einfache Erklärung der Versuche von Kikuchi zu folgern ist. Dünne, etwa 0,1 μ dicke Glimmerblättchen lassen sich sehr schwer ohne Deformation befestigen. Damit der Effekt von Laue verschwindet und das Beugungsbild des quasi-zweidimensionalen Gitters auftritt, genügen für Strahlen von kleiner Wellenlänge sehr geringe Deformationen, da verschiedene Teile des Elektronenbündels auf verschieden gelagerte Teile des Blättchens auftreffen. Dickere Blättchen sind natürlich weniger deformiert, und bei ihnen muß der Effekt von Laue deutlicher auftreten.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten nach einer integrierenden Meßmethode.

Von **Georg Schanz** in Göttingen.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1929.)

Nach einer integrierenden Methode, bei der der Streustrahler in den Mittelpunkt einer aus zwei konzentrischen Kugeln gebildeten Ionisationskammer gebracht wird, wird der Streustrahlungskoeffizient in Abhängigkeit von der Härte der Röntgenstrahlen für H, Paraffin, C, Na, Mg, Al und S bestimmt. Um die Absorption der Streustrahlung durch den Streukörper selbst zu eliminieren, werden Streukörper verschiedener Dicke benutzt. Mit Hilfe der Glockerschen Theorie werden die Ergebnisse der Ionisationsmessung auf energetisches Maß umgerechnet. Die Ergebnisse stehen in befriedigendem Einklang mit denen der Theorie.

Zeichenerklärung:

- μ Schwächungskoeffizient,
- $\bar{\mu}$ Absorptionskoeffizient,
- σ_{Th} klassischer Streukoeffizient nach Thomson,
- σ Comptonscher Streukoeffizient für die gesamte, beim Streuvorgang umgesetzte Energie,
- σ_s Streustrahlungskoeffizient,
- σ_v Rückstoßkoeffizient,
- λ_0 Wellenlänge der Primärstrahlung,
- λ Wellenlänge der gestreuten Strahlung,
- J_0 Intensität der Primärstrahlung am Orte des Streukörpers,
- J_{Th} Intensität der Strahlung im Aufpunkte bei klassischer Streuung,
- J_s Intensität der Streustrahlung im Aufpunkte bei Comptonstreuung,
- e Ladung des Elektrons,
- m Masse des Elektrons,
- c Lichtgeschwindigkeit,
- r Abstand des Elektrons vom Aufpunkt,
- Θ Winkel zwischen dem vom Streustrahler weggehenden Primärstrahl und dem Streustrahl,
- L Loschmidtsche Zahl pro Mol,
- Z Ordnungszahl des Streukörpers,
- A_t Atomgewicht des Streukörpers,
- ϱ Dichte des Streukörpers.

I. Theoretische Grundlagen.

Nach der klassischen Theorie von J. J. Thomson* ist bekanntlich die Intensität J_{Th} der an ungeordneten Elektronen gestreuten Strahlung bei unpolarisierter Primärstrahlung

$$J_{Th} = J_0 \cdot \frac{e^4}{2\,m^2 \cdot c^4 \cdot r^2} \cdot (1 + \cos^2 \Theta). \qquad (1)$$

* J. J. Thomson, Conduction of Electricity through Gases. 2. Aufl.

Der Streukoeffizient pro Masseneinheit ergibt sich daraus zu

$$\frac{\sigma_{Th}}{\varrho} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{L \cdot Z}{A_t} = 0{,}4 \cdot \frac{Z}{A_t} \cdot \tag{1}$$

Nach der klassischen Theorie ist also die Intensität der gestreuten Strahlung bei kurzwelliger Primärstrahlung unabhängig von der Härte der Primärstrahlung; die Wellenlänge der gestreuten Strahlung ist gleich derjenigen der Primärstrahlung, und für die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung besteht Symmetrie auf der Eintritts- und Austrittsseite der Primärstrahlung. Um die experimentell erwiesene Unsymmetrie der gestreuten Strahlung zu erklären, nahm Debye* Interferenz der in einer Ebene befindlichen Elektronen des streuenden Elektrons an, und Glocker und Kaupp** erweiterten diese Theorie auf das Atom mit räumlicher Elektronenanordnung. Dem experimentellen Befund von Beatty*** und von Sadler und Masham****, daß die gestreute Strahlung weicher ist als die Primärstrahlung, trugen Compton† und Debye†† Rechnung durch Heranziehen der Quantentheorie. Das primäre Quant $h \cdot \nu_0$ gibt einen Teil seiner Energie an das freie, streuende Elektron ab, das im „Rückstoß" eine kinetische Energie erhält, und um ihren Betrag ist das gestreute Quant kleiner als das primäre. Nach ihnen ist

$$\lambda = \lambda_0 [1 + \alpha (1 - \cos \Theta)] \tag{3}$$

und

$$\alpha = \frac{h}{m \cdot c \cdot \lambda_0} \cdot \tag{4}$$

Bei dieser nach Compton benannten Theorie hat man zwischen dem „Streustrahlungskoeffizienten" σ_s und dem „Rückstoßkoeffizienten" σ_r (auch Koeffizient der Streuabsorption genannt), zu unterscheiden, deren Summe σ der „Streukoeffizient" ist. Für diese folgt:

$$\sigma_s = \sigma_{Th} \cdot \frac{1 + \alpha}{(1 + 2\alpha)^2}, \tag{5}$$

$$\sigma_r = \sigma_{Th} \cdot \frac{\alpha}{(1 + 2\alpha)^2}, \tag{6}$$

* P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 822, 1915.
** R. Glocker und M. Kaupp, Ann. d. Phys. **64**, 541, 1921.
*** R. T. Beatty, Phil. Mag. **6**, 14 und 604, 1907.
**** C. A. Sadler und P. Masham, ebenda **24**, 138, 1912.
† A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
†† P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

und

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_r = \sigma_{Th} \cdot \frac{1}{1 + 2\alpha}, \tag{7}$$

während Bothe* für den Streukoeffizienten

$$\sigma = \sigma_{Th} \cdot \frac{1 + 2\alpha}{1 + \frac{3}{2}\alpha + \frac{2}{3}\alpha^2} \tag{8}$$

errechnete. Für die Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung gab Compton** an

$$J_s = J_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} \cdot \frac{1}{[1 + \alpha(1 - \cos\Theta)]^3} \cdot \left\{\frac{1 + \cos^2\Theta}{2} + \alpha(1 + \alpha)\,(1 - \cos\Theta)^2\right\}, \tag{9}$$

während die früher von Woo*** errechnete Formel sich hiervon nur durch den winkelunabhängigen Faktor $(1 + 2\alpha)$ unterscheidet. Weiter haben Breit****, Dirac† und Gordon†† nach verschiedenen Theorien übereinstimmend folgende Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung erhalten

$$J_s = J_0 \cdot \frac{e^4}{2 m^2 c^4 r^2} \cdot \frac{1 + \cos^2\Theta}{[1 + \alpha(1 - \cos\Theta)]^3} = J_{Th}\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^3. \tag{10}$$

Durch Integration erhält man für den Streustrahlungskoeffizienten

$$\sigma_s = \sigma_{Th} \cdot \frac{3}{8}\left\{\frac{4\alpha - \frac{6}{\alpha} - \frac{2}{\alpha^2}}{4\alpha^2 + 4\alpha + 1} + \frac{\ln(2\alpha + 1)}{\alpha^3}\right\}, \tag{11}$$

während sich der Streukoeffizient σ zu

$$\sigma = \sigma_{Th} \cdot \frac{3}{4\alpha^2}\left\{2\frac{\alpha^2 + 2\alpha + 1}{2\alpha + 1} - \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)\ln(2\alpha + 1)\right\} \tag{12}$$

ergibt.

Die auf den Comptoneffekt bezüglichen Betrachtungen gelten streng-genommen nur für freie Elektronen; bei den in der vorliegenden Arbeit benutzten leichtatomigen Substanzen und harten Strahlungen darf diese Annahme als erfüllt angesehen werden, da in keinem Falle die Abtrennungsarbeit des *K*-Elektrons die Größenordnung des primären Quants erreicht.

---

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **24**, 819, 1925.
** A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
*** H. Woo, Phys. Rev. **25**, 444, 1925.
**** G. Breit, ebenda **27**, 362, 1926.
† P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926.
†† W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927.

II. Bisherige experimentelle Untersuchungen.

Die erste experimentelle Bestimmung des Streukoeffizienten führten Barkla und Sadler* durch. Sie bestimmten die Streustrahlungsintensität für $\Theta = 90^0$ und nahmen eine Intensitätsverteilung nach der Thomsonschen Formel (1) an. So erhielten sie für leichtatomige Elemente $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}2$. Doch beobachteten auch sie schon eine leichte Veränderung der Intensität bei harten Strahlen. Hewlett** benutzt zur Bestimmung des Röntgenstreustrahlungskoeffizienten eine genau aufgenommene Intensitätsverteilungskurve, die über die Kugeloberfläche integriert wird.

Statz*** wendet die Umkehr einer von Neukirchen**** für γ-Strahlen angegebenen, integrierenden Methode an, die ihn von der Aufnahme der Intensitätsverteilungskurve frei macht. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Bringt man eine Hohlkugel sehr geringer Wandstärke d in ein homogenes Strahlungsfeld, so mißt eine kleine Ionisationskammer im Zentrum der Kugel die Intensität

$$J_0 \cdot (1 - \mu d + \sigma_s d) = J_0 (1 - \bar{\mu} d - \sigma_r d). \qquad (13)$$

Hierbei ist J_0 die Intensität, die die Ionisationskammer ohne umgebende Kugel mißt, und alle Koeffizienten μ, $\bar{\mu}$, σ_r und σ_s beziehen sich auf das Material der Hohlkugel. Bothe† wies indessen darauf hin, daß die Methode nur die Summe des Rückstoßkoeffizienten σ_r und des Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$, nicht aber den letzteren allein ergeben kann. — Da sich die Bedingung unendlich dünner Kugelwandung nicht erfüllen läßt, benutzte Statz drei Kugeln verschiedener Dicke und extrapolierte auf die Dicke Null. Indessen sind hierfür die von Statz verwandten Dicken (5 bis 15 mm bei Al und 13,8 bis 43,5 mm bei Wasser) nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung besonders für weiche Strahlen zu groß. Weitere Nachteile sind bei den Messungen von Statz die geringe Homogenität seiner Strahlungen, die Nichtanwendung der Zweielektrometermethode sowie die Wahl von Aluminium für die Wandung seiner kleinen Kammer, wodurch eine starke, aber nicht untersuchte Wellenlängenabhängigkeit gegenüber der reinen Luftionisation entsteht.

---

* C. G. Barkla und C. A. Sadler, Phil. Mag. **17**, 739, 1909.
** C. W. Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.
*** W. Statz, ZS. f. Phys. **11**, 304, 1922.
**** J. Neukirchen, ebenda **6**, 106, 1921.
† W. Bothe, Handb. d. Physik, herausgegeben von Geiger und Scheel. Verlag Julius Springer.

Einer anderen integrierenden Methode bediente sich Mertz*. An Stelle der in der vorliegenden Arbeit verwandten Vollkugeln benutzte er zwei symmetrisch zur Primärstrahlung liegende Kugelsektoren als Ionisationskammern. Als Streukörper dienten Zylinder aus Li, B, C, H_2O und Na, deren Achse senkrecht auf der Richtung des Primärstrahles stand. Die Absorption in den Streukörpern wurde rechnerisch nach einer Formel Hewletts eliminiert. Über Material und Härteabhängigkeit der Ionisierungskammern ist nichts mitgeteilt, obgleich bei der gewählten Kammerform sowohl die Intensität des Primärstrahlbündels als auch die Primärelektronenbahnen einen starken Ausfall erleiden müssen. Daß die Intensität des Primärstrahles hinter dem Streukörper durch Schwächung in diesem herabgesetzt ist, scheint nicht berücksichtigt zu sein. Nach seinen Ergebnissen steigt der Streukoeffizient pro Masseneinheit mit Zunahme der Wellenlänge an und überschreitet, ausgenommen beim Bor, den klassischen Wert 0,2.

III. Das Prinzip der hier verwandten Meßmethode.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es, die Nachteile der geschilderten Versuchsanordnungen so weitgehend wie möglich auszuschalten. Dies geschah auf folgende Weise:

1. Die Ionisationskammer bestand aus zwei konzentrischen Kugeln von 40 bzw. 20 cm Durchmesser (Fig. 1). Gemessen wurde die Ionisation

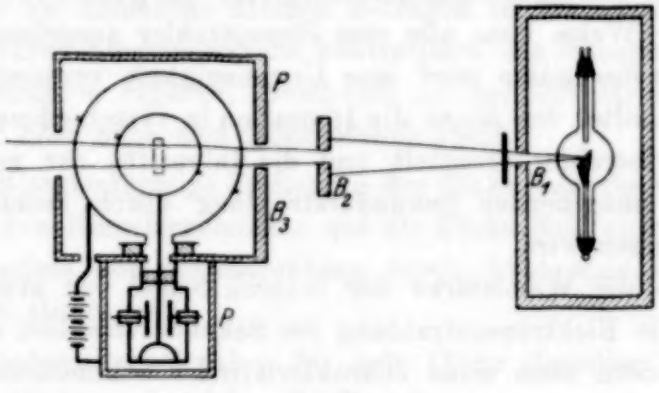


Fig. 1.

in dem allseitig symmetrischen Luftvolumen zwischen beiden Kugeln. Der Streukörper konnte in den gemeinsamen Mittelpunkt beider Kugeln gebracht werden. Das Strahlenbündel hatte einen Durchmesser von nur 1,2 cm und ging ebenfalls durch den Kugelmittelpunkt. Die Kugeln be-

* P. Mertz, Phys. Rev. 28, 891, 1926.

standen aus leichtatomigem Material von etwa 1 mm Wandstärke. Hierdurch wurden folgende Vorteile erzielt:

a) Sowohl jeder vom Streustrahler ausgehende Sekundärstrahl als auch das schmale Primärstrahlbündel durchsetzt den Ionisationsraum radial; infolgedessen ist auch die Weglänge der Primär- und Sekundärstrahlung in der Ionisationskammer überall gleich.

b) Die Primärelektronen, die im Ionisationsraum von irgend einem Strahl beliebiger Richtung befreit werden, der vom Mittelpunkt herkommt, werden in ihrer Bahnlänge allein durch die konzentrischen Wandungen der Kugelkammer beeinflußt. Die Kammer ist daher aus geometrischen Gründen für alle Strahlen gleicher Härte, die radial vom Mittelpunkt nach außen gehen, gleich empfindlich.

c) Dank des leichtatomigen Wandmaterials erwies sich die Kugelkammer bei Messung reiner Luftionisation nach Röntgeneinheiten als nur wenig härteabhängig für alle Strahlungen der geschilderten Richtung, in deren Härtebereich die primären und sekundären Strahlen der vorliegenden Untersuchung fallen. Die kleine Härteabhängigkeit konnte eliminiert werden.

d) Auf Grund der von Glocker* angegebenen Beziehung zwischen der Energie der Röntgenstrahlen und der Luftionisation lassen sich die Meßergebnisse energetisch auswerten.

e) Wegen der allseitig gleichen Empfindlichkeit der Kugelkammer von bekannter Härteabhängigkeit integriert die gemessene Ionisation in vollkommener Weise über alle vom Streustrahler ausgehende Sekundärstrahlung. Insbesondere wird jene Ungenauigkeit vermieden, die allen Messungen anhaftet, bei denen die Ionisation in verschiedenen Richtungen um den Streustrahler ermittelt und die Intensität der gesamten, vom Streustrahler ausgehenden Sekundärstrahlung durch rechnerische Integration gewonnen wird.

f) Durch die Wandstärke der inneren Kugel von etwa 1 mm wird nicht allein die Elektronenstrahlung des Sekundärstrahlers völlig zurückgehalten, sondern auch seine charakteristische Sekundärstrahlung wird unwirksam gemacht. Denn die härteste charakteristische Strahlung der hier untersuchten Sekundärstrahler, die des Schwefels, wird durch die innere Kugel größenordnungsmäßig auf ein Hunderttausendstel geschwächt.

2. Das Primärstrahlbündel durchsetzt die Kugelkammer zwar auf der Hinterseise radial von innen nach außen, also in derselben Richtung

---

* R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927.

wie die Sekundärstrahlung, auf der Vorderseite aber in entgegengesetzter Richtung. Wie Fig. 2 zeigt, ist dann wegen der bekanntlicherweise unsymmetrischen Elektronenemission damit zu rechnen, daß die Ionisation J_0' auf der Vorderseite stärker ist als die Ionisation J_0 auf der Hinterseite. Durch einen Bleizylinder, der entsprechend Fig. 3 in die innere Kugel

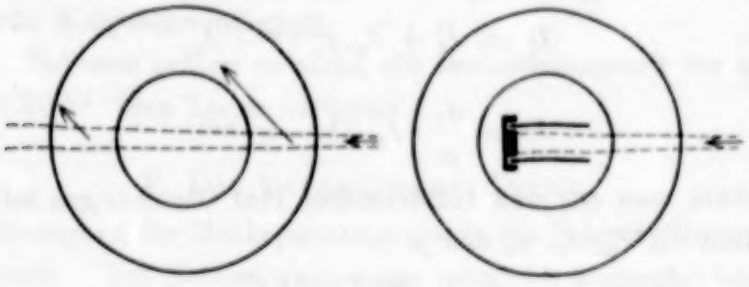


Fig. 2. Fig. 3.

gebracht wurde, und dessen Boden das Primärstrahlbündel, dessen Wandungen die von seinem Boden ausgehende Sekundärstrahlung praktisch vollkommen abschirmten, ließ sich dieser Effekt bestätigen und bei der Auswertung eliminieren.

3. Die Ausblendung des Primärstrahlbündels erfolgte dicht vor der Kugelkammer. Um die Schwächung der Primärstrahlung durch den Sekundärstrahler zu messen, wurde dieser in hinreichender Entfernung von der Kugelkammer eingeschaltet, so daß die von ihm ausgehende Streustrahlung nur zu unmeßbar kleinen Beträgen in die Kugelkammer fiel. Dies wurde durch Sonderversuche kontrolliert, die dieselbe Schwächung der Röntgenstrahlen ergaben, gleichviel, ob der Streustrahler nahe der Kugelkammer oder nahe dem Röhrenfokus stand.

4. Durch stufenförmige Staffelung der Dicke jedes Sekundärstrahlers ließ sich aus den Einzelergebnissen auf die Dicke Null extrapolieren und damit der Verlust der Streustrahlung durch Absorption in dem Streustrahler selbst eliminieren

5. Für jeden Streustrahler, für jede Dicke desselben und für jede Strahlungsqualität wurden folgende Einzelmessungen ausgeführt:

a) Messung der Ionisation durch die Primärstrahlung ohne Streukörper liefert den Meßwert

$$A = J_0' + J_0.$$

b) Messung wie bei a), aber mit Bleizylinder in der Innenkugel. Gemessen wird J_0' allein:

$$B = J_0'.$$

c) Messung der Schwächung der Primärstrahlung durch den Streukörper der Dicke d, wobei dieser zwischen der Kugelkammer und dem Fokus steht, liefert den Wert

$$C = (J_0' + J_0) \cdot e^{-\mu d}.$$

d) Messung der Primärstrahlung plus Streustrahlung J_s, wobei der Streustrahler im Kugelmittelpunkt steht, liefert den Wert

$$D = J_0' + J_0 \cdot e^{-\mu d} + J_s.$$

Da ferner

$$J_s = \frac{\sigma_s}{\mu} \cdot J_0 \cdot (1 - e^{-\mu d})$$

ist, so erhält man aus den vorstehenden fünf Gleichungen mit den fünf Unbekannten J_0', J_0, J_s, σ_s und μ

$$\underline{\mu = \frac{\ln A - \ln C}{d}}$$

und

$$\underline{\sigma_s = \frac{\ln A - \ln C}{d} \cdot \left(1 - \frac{A \cdot (A - D)}{(A - B)\,(A - C)}\right).}$$

Da der Schwächungskoeffizient

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma = (\bar{\mu} + \sigma_r) + \sigma_s$$

ist, so folgt aus der Differenz beider Werte

$$\underline{(\bar{\mu} + \sigma_r) = \mu - \sigma_s.}$$

Die Methode erlaubt also, den Schwächungskoeffizienten μ, den Streustrahlungskoeffizienten σ_s und die Summe des Koeffizienten $\bar{\mu}$ der echten Absorption und des Koeffizienten σ der Streuabsorption zu bestimmen.

IV. Die Genauigkeit der Methode.

Die zu messenden Größen A, B, C und D sind von gleicher Größenordnung und werden bei derselben Empfindlichkeit der Meßanordnung beobachtet. Daher wird man denselben mittleren Fehler m für jede dieser Größen annehmen dürfen. Für den mittleren Fehler ε des Ergebnisses darf man dann ansetzen

$$\varepsilon = \pm m \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial A}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial C}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial D}\right)^2},$$

wobei

$$\sigma_s = f(A, B, C, D)$$

ist. Setzt man für A, B, C und D wirklich beobachtete Werte ein, so ergibt sich, daß bei einer Ungenauigkeit von 0,1 Skalenteilen am Elektrometer der mittlere Fehler ε etwa $\pm 5\,\%$ von σ_s beträgt. Die An-

forderungen an die Meßgenauigkeit sind also recht beträchtlich. Um diese zu steigern, wurde eine möglichst

a) konstante Netzspannung,

b) geringe Abhängigkeit von Intensitätsschwankungen der Röntgenstrahlung,

c) große Anzahl Beobachtungen derselben Größe und

d) große Meßgeschwindigkeit

angestrebt. Indessen gelang es nicht, die Beobachtungszeit für eine Meßreihe unter 20 Stunden herabzudrücken.

V. Die Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Hochspannung diente ein Intensiv-Reformapparat mit Glühventil. Um Netzschwankungen möglicht auszugleichen, wurde die Klemmenspannung des Umformers auf der Gleichstromseite durch einen automatischen Regler innerhalb $\pm 0{,}3$ Volt konstant gehalten.

Dies geschah auf folgende Weise (Fig. 4): Parallel zu den Klemmen des Umformers U lag eine Trockenbatterie B, durch die die einzuhaltende

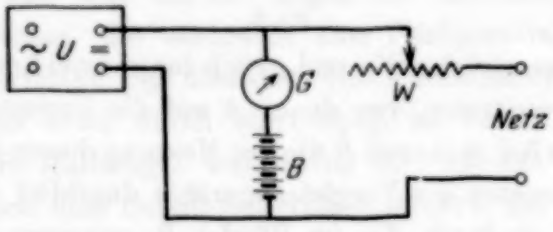


Fig. 4.

Spannung bestimmt wurde. Das als Nullinstrument dienende Drehspulgalvanometer G der Empfindlichkeit von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ Amp. pro Skalenteil bewirkte durch Drehung seiner Spule das Ansprechen eines Relais sobald zwischen der Klemmenspannung des Umformers und derjenigen der Batterie eine Differenz von 0,3 Volt eintrat. Durch dieses Relais wurde ein Motor gesteuert, der je nach dem Vorzeichen dieser Spannungsdifferenz einen Regulierwiderstand W zwischen Netz und Umformer veränderte. Auf besonders große und plötzliche Netzschwankungen reagierte das Galvanometer so stark, daß ein besonderer Kontakt geöffnet wurde; hierdurch wurde ein sonst kurzgeschlossener Widerstand vor das Feld des Reguliermotors gelegt, so daß dieser bedeutend schneller nachregulierte.

Die Wirkungsweise des Reglers zeigen die Registrierkurven in Fig. 5. Als Spannungsmesser dienten Einfaden-Elektrometer. Beide Kurven sind

gleichzeitig aufgenommen; Kurve *A* zeigt die Netzspannung, Kurve *B* die regulierte Spannung am Umformer.

Als Röntgenrohr diente zunächst ein Siemens-Therapierohr mit klotzförmiger Antikathode, später ein Metro-Therapierohr von C. H. F. Müller mit Plattenantikathode. Die Glühspirale der Röntgenröhre wurde durch Akkumulatoren geheizt. Die Röhre hing senkrecht in einem allseitig mit 5 mm Blei abgedekten Schrank. Durch eine Fallklappe aus Blei

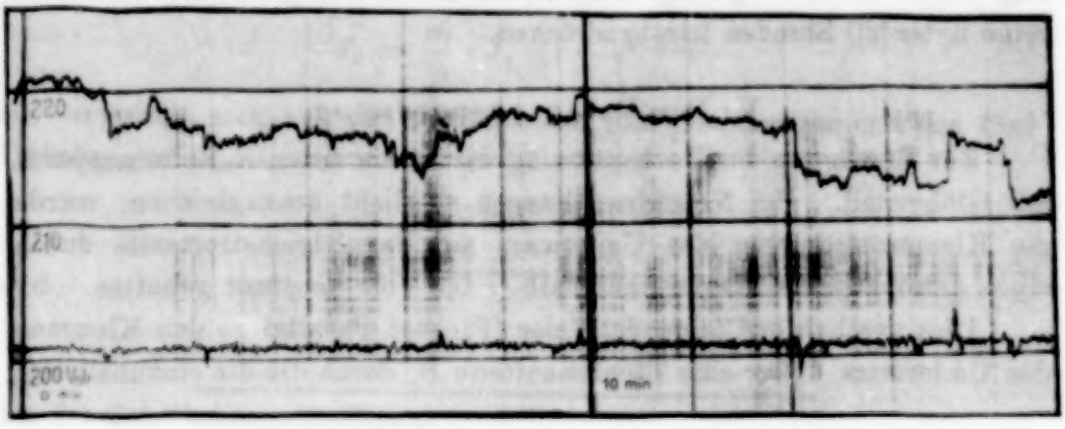


Fig. 5.

konnten aus diesem gleichzeitig und gleich lange zwei horizontale Strahlenbündel *A* und *B* austreten, von denen *A* auf die Ionisationskammer eines Vergleichsgerätes fiel, während *B* die zur Messung dienende Anordnung traf.

Das Elektrometer des Vergleichsgerätes durchlief stets dieselbe Anzahl Skalenteile, wodurch die im Bündel *B* gemessenen Effekte direkt miteinander vergleichbar wurden. Hierdurch wurden die noch vorhandenen Schwankungen der Strahlungsquelle so weitgehend wie möglich ausgeschaltet.

Die an der Röhre liegende Scheitelspannung wurde mit Hilfe einer Kugelfunkenstrecke gemessen, die über Wasserwiderstände parallel zur Röhre geschaltet war. Die Kugeln hatten einen Durchmesser von 12,5 cm. Die verwendeten Strahlungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Dicken der Cu-Filter sind so gewählt, daß die Ionisation bei den verschiedenen Spannungen in der Zeiteinheit ungefähr dieselbe war.

Tabelle 1 zeigt in den Spalten 3 bis 5 die Massenschwächungskoeffizienten für Cu, Al und Paraffin, die sich aus den weiter unten beschriebenen Messungen ergaben.

Sowohl beim Vergleichsgerät wie bei der Meßanordnung wurde die Ionisation nach dem Aufladeverfahren gemessen. Als Elektrometer dienten Wulffsche Einfadenelektrometer. Zur Aufrechterhaltung sowohl

Tabelle 1.

Röhrenspannung in kV	Filter in mm Cu	Massenschwächungskoeffizient μ/ϱ für		
		Kupfer	Aluminium	Paraffin
100	0,3	3,75	0,450	0,207
120	0,5	2,10	0,307	0,199
140	1,0	1,09	0,235	0,188
160	1,3	0,93	0,212	0,181
180	2,0	0,60	0,184	0,173
200	3,0	0,41	0,161	0,165

der Schneidenspannung (von je etwa $\pm$ 50 Volt) wie auch der Sättigungsspannung von etwa 500 Volt an den Ionisationskammern dienten Trockenbatterien. Zur Kontrolle konstanter Empfindlichkeit wurde die γ-Strahlung eines mit 3,5 mm Blei gefilterten Radiumpräparats von etwa 1 mg Radiumelement benutzt, das stets in genau dieselbe Stellung neben die Ionisationskammer gebracht wurde.

Damit die Streustrahler in den Mittelpunkt der die Ionisationskammer bildenden konzentrischen Kugeln gebracht werden konnten, bestand jede derselben aus zwei Halbkugeln, deren obere abnehmbar war. Ihre Trennungsebene war um 15° gegen die Horizontale geneigt, und zwar um eine Achse, die senkrecht zum Röntgenstrahlenbündel stand. Dadurch wurde erreicht, daß dies stets durch dieselben Punkte der Kugelschalen und nicht etwa durch einen Spalt an deren Trennfläche ging. Die innere untere Halbkugel war durch drei Stützen gegen die äußere verfestigt und nach dem Schutzringprinzip isoliert, um das Überkriechen von Ladungen auszuschließen. Die Kugeln bestanden bei den Untersuchungen an Paraffin, Kohlenstoff und Schwefel aus Pappe, die durch ein Gemisch von Graphit und Leim leitfähig gemacht worden war, bei den anderen Messungen aus Pappe, die mit Aluminiumpapier beklebt war. Der Vergleich mit dem großen Eichstandgerät von Küstner*

Tabelle 2.

kV	Ionisation in der Kugelkammer aus bei gleicher auffallender γ-Zahl	
	Aluminium	Graphit
100	108,7	104,2
120	110,8	107,8
140	110,3	108,4
160	108,5	106,0
180	104,2	104,7
200	100,0	100,0

* H. Küstner, Verh. d. D. Röntgenges. **17**, 158, 1926; Strahlentherapie **24**, 501, 1927.

ergab den in Tabelle 2 wiedergegebenen Gang der Kugelkammer gegen die reine Luftionisation. Dieser Gang wurde bei der energetischen Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt.

Da das Volumen des Ionisationsraumes zwischen den beiden Kugeln etwa 30 Liter betrug, in dem schon schwächste vagabundierende Strahlungen eine starke Ionisation hervorrufen, so wurde die ganze Meßanordnung einschließlich des Fadenelektrometers durch einen Bleipanzer P geschützt. Seine Dicke betrug auf der Einfallsseite der Primärstrahlen 5 mm, auf den anderen Seiten 3 mm. An der Ein- und Austrittsseite der Röntgenstrahlen besaß der Bleipanzer Fenster von 6 . 6 cm².

Den Querschnitt des Strahlenbündels bestimmte die Blende B_2 (Fig. 1), während B_1 die Strahlungsquelle begrenzte (vor allem die Stielstrahlung fernhielt), und B_3 dafür sorgte, daß nur verschwindend wenig Sekundärstrahlung in die Kugelkammer gelangen konnte, die von einem Filter oder Präparat ausging, das unmittelbar vor B_3 gestellt wurde.

Trotz des Bleipanzers war ein Dunkeleffekt unvermeidlich, der von radioaktiven Präparaten des Laboratoriums verursacht wurde und stets bestimmt werden mußte. Da sich überdies nach jedem Öffnen der Kugelkammer ein offenbar durch radioaktive Niederschläge hervorgerufener Dunkeleffekt zeigte, der erst nach 20 bis 30 Minuten hinreichend klein wurde, so wurden die Streustrahler der in Fig. 7 wiedergegebenen, stufenförmigen Gestalt auf einen Schlitten aus 0,5 mm Aluminium gesetzt, der sich im Innern der inneren Kammer befand und von außen verschoben werden konnte. So ließ sich erreichen, daß ohne vorheriges Öffnen der Kugelkammer, je nach vier markierten Einstellungen des Schlittens, die Ionisation ohne Streustrahler, sowie mit Streustrahler bei der kleinsten, der mittleren und der größten Dicke desselben gemessen werden konnte. Hierdurch wurde die Meßgeschwindigkeit wesentlich erhöht. Kapazitätsänderungen durch verschiedene Stellungen der Schlittenführungen F ließen sich leicht durch radioaktive Kontrolle der Empfindlichkeit der Anordnung eliminieren.

Der oben erwähnte Bleizylinder, der zur Messung der Ionisation J_0' auf der Vorderseite allein diente, besaß einen abnehmbaren Boden. Dadurch ließ er sich photographisch so auf dem Schlitten justieren, daß das bei B_2 ausgeblendete Primärstrahlbündel, wie die photographische Kontrolle zeigt, bald axial in ihn hineinlief (Fig. 6 a), bald an ihm vorüberging (Fig. 6 b). Das ermittelte Verhältnis der Ionisationen J_0' vorn zu J_0 hinten zeigt Tabelle 3. Bei der Kohlekammer ist ein kleiner Gang mit der Härte vorhanden, der bei Auswertung der Ergebnisse in Rech-

nung gesetzt wurde, während bei der Kammer mit Aluminiumauslage innerhalb der Meßgenauigkeitsgrenzen von $\pm 2\,‰$ kein Gang nachweisbar

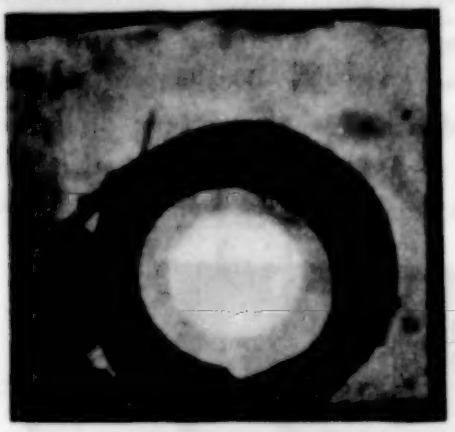


Fig 6a.

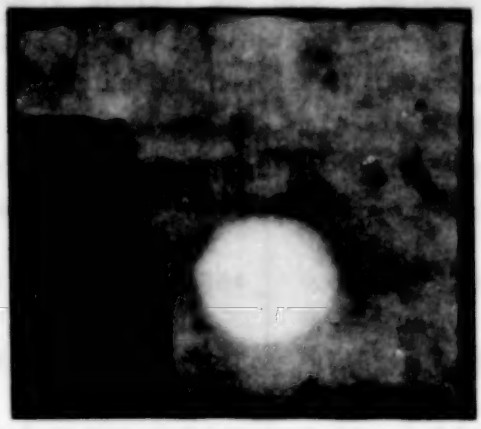


Fig. 6b.

ist. In beiden Fällen erweist sich aber, wie erwartet wurde, die Ionisation J_0' vorn um 11 bis 15 % größer als die Ionisation J_0 hinten, auf die die Messungen zu beziehen sind.

Tabelle 3.

kV	Filter in mm Cu	J_0'/J_0 Al-Kammer	J_0'/J_0 Kohlekammer
100	0,3	1,140	1,117
120	0,5	1,135	1,108
140	1,0	1,135	1,107
160	1,3	1,140	1,107
180	2,0	1,140	1,124
200	3,0	1,140	1,150

VI. Die Streupräparate.

Die Streupräparate hatten die in Fig. 7 wiedergegebene stufenförmige Gestalt, um durch Extrapolation auf die Dicke Null die Absorption der gestreuten Strahlung im Präparat selbst zu eliminieren. Da diese Extrapolation mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten ungenauer wird, so konnten Elemente höherer Atomnummer als die des Schwefels nicht untersucht werden. Untersucht wurden Paraffin, Kohlenstoff, Natrium, Magnesium, Aluminium und Schwefel.

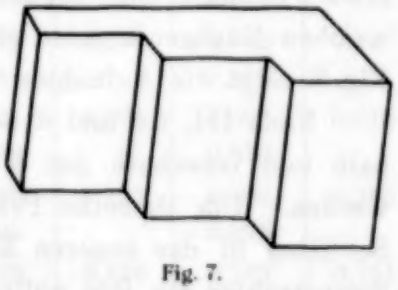


Fig. 7.

Als Material wurden nach Möglichkeit reinste Stoffe verwendet, nur bei Natrium und Schwefel wurden die handelsüblichen Qualitäten benutzt.

Um bei Schwefel und Paraffin homogene Präparate zu erhalten, wurde jeder der beiden Stoffe in einem Literkolben unter Vakuum geschmolzen. Um die Bildung größerer Hohlräume durch Gasrückstände zu vermeiden, vollzogen sich Abkühlung und Erstarrung unter Atmosphärendruck. Nach Erstarren der Masse wurde der Kolben zerschlagen und aus den so erhaltenen Stücken wurden an einer günstigen Stelle die stufenförmigen Präparate herausgefräst. — Das Natrium wurde zwischen eine treppenförmige Schablone gepreßt und mit Messern nach dieser

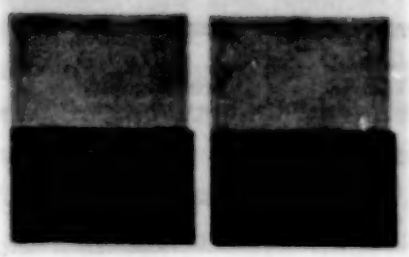


Fig. 8.

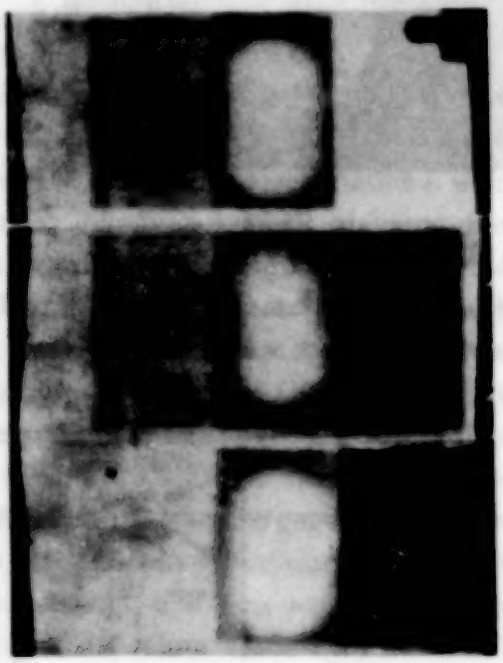


Fig. 9.

geschnitten. Unmittelbar darauf wurde das fertige Präparat durch Zerlegen der Schablone befreit und in einen luftdicht abgeschlossenen Beutel aus 0,02 mm starkem Cellophan gebracht. Das Präparat hielt sich so etwa 9 Stunden ohne nennenswerte Oxydation. Jedes Präparat wurde mit weichen Röntgenstrahlen photographisch auf seine Homogenität geprüft. Fig. 8 zeigt die Aufnahme von zwei solchen Aluminiumpräparaten.

Nach III, 5c und d soll derselbe Streustrahler abwechselnd außerhalb und innerhalb der Kugelkammer ins Primärstrahlbündel gebracht werden. Um dasselbe Präparat während derselben Meßreihe auf dem Schlitten in der inneren Kugel belassen zu können, wurde von jedem Streustrahler ein ihm völlig gleicher hergestellt, der vor der Blende B_2 ein- und ausgeschaltet werden konnte. Durch abwechselndes Einschalten beider Präparate in dasselbe Bündel wurde ihre Schwächung bei der

Tabelle 4. Kohlenstoff (Graphit).

Dicke in mm	Kilovolt	100	120	140	160	180	200
$a = 7{,}27$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,183	0,172	0,165	0,162	0,153	0,145
		0,181		0,165		0,151	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,169	0,160	0,151	0,147	0,138	0,130
		0,165		0,152		0,136	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,014	0,012	0,014	0,015	0,015	0,015
		0,016		0,013		0,015	
$\beta = 15{,}23$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,183	0,168	0,163	0,164	0,160	0,144
		0,183		0,158		0,152	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,167	0,160	0,151	0,149	0,144	0,128
		0,164		0,148		0,137	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,016	0,008	0,012	0,015	0,016	0,016
		0,019		0,010		0,015	
$\gamma = 31{,}19$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,175	0,168	0,159	0,150	0,148	0,143
		0,180		0,158		0,149	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,160	0,148	0,150	0,139	0,134	0,131
		0,163		0,149		0,136	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,015	0,020	0,009	0,011	0,014	0,012
		0,017		0,009		0,013	

Tabelle 5. Paraffin.

Dicke in mm	Kilovolt	100	120	140	160	180	200
$a = 15{,}15$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,208	0,199	0,186	0,181	0,172	0,165
		0,206		0,189		0,175	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,200	0,198	0,182	0,174	0,163	0,152
		0,197		0,184		0,165	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,008	0,001	0,004	0,007	0,009	0,013
		0,009		0,005		0,010	
$\beta = 30{,}35$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,208	0,199	0,186	0,180	0,163	0,170
		0,207		0,189		0,173	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,202	0,193	0,179	0,174	0,155	0,157
		0,198		0,184		0,163	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,006	0,006	0,007	0,006	0,008	0,013
		0,009		0,005		0,010	
$\gamma = 45{,}00$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,208	0,197	0,186	0,181	0,166	0,165
		0,208		0,195		0,173	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,201	0,191	0,179	0,176	0,157	0,151
		0,199		0,189		0,162	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,007	0,006	0,007	0,005	0,009	0,014
		0,009		0,006		0,011	

Tabelle 6. Natrium.

Dicke in mm	Kilovolt	100	140	180	200
$\alpha = 6{,}8$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,291	0,192	0,158	0,148
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,174	0,159	0,146	0,130
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,117	0,033	0,012	0,018
$\beta = 14{,}2$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,288	0,189	0,158	0,145
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,167	0,153	0,141	0,124
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,121	0,036	0,017	0,021
$\gamma = 20{,}9$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,282	0,190	0,160	0,148
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,156	0,150	0,142	0,127
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,126	0,040	0,018	0,021

Tabelle 7. Magnesium.

Dicke in mm	Kilovolt	100	120	140	160	180	200
$\alpha = 3{,}12$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,365	0,272	0,221	0,197	0,183	0,166
				0,221		0,174	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,192	0,185	0,158	0,159	0,145	0,131
				0,159		0,141	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,173	0,087	0,063	0,038	0,038	0,035
				0,062		0,033	
$\beta = 6{,}06$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,355	0,269	0,221	0,199	0,176	0,161
				0,222		0,176	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,170	0,172	0,154	0,150	0,131	0,120
				0,159		0,142	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,185	0,097	0,067	0,049	0,045	0,041
				0,063		0,034	
$\gamma = 11{,}93$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,341	0,265	0,220	0,201	0,179	0,164
				0,219		0,178	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,157	0,162	0,156	0,152	0,148	0,131
				0,155		0,146	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,184	0,103	0,064	0,049	0,031	0,033
				0,064		0,032	

Tabelle 8. Aluminium.

Dicke in mm	Kilovolt	100	120	140	160	180	200
$\alpha = 1{,}90$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,432	0,303	0,233	0,212	0,184	0,160
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,162	0,156	0,157	0,146	0,139	0,126
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,270	0,147	0,076	0,066	0,045	0,034
$\beta = 3{,}91$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,408	0,299	0,238	0,211	0,184	0,161
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,149	0,154	0,159	0,142	0,133	0,120
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,259	0,145	0,079	0,069	0,051	0,041
$\gamma = 7{,}98$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,382	0,290	0,235	0,211	0,184	0,161
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,134	0,144	0,143	0,138	0,133	0,124
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,248	0,146	0,092	0,073	0,051	0,037

Tabelle 9. Schwefel.

Dicke in mm	Kilovolt	100	120	140	160	180	200
$\alpha = 2{,}15$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,612	0,427	0,310	0,269	0,248	0,188
		0,615	0,424		0,261	0,219	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,180	0,150	0,133	0,138	0,139	0,123
		0,178	0,140		0,131	0,137	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,432	0,277	0,177	0,131	0,109	0,055
		0,437	0,284		0,130	0,082	
$\beta = 4{,}15$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,573	0,410	0,318	0,268	0,221	0,189
		0,558	0,408		0,266	0,228	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,152	0,139	0,120	0,128	0,127	0,121
		0,141	0,139		0,140	0,132	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,421	0,271	0,198	0,140	0,094	0,068
		0,417	0,269		0,126	0,096	
$\gamma = 7{,}99$	$\frac{\mu}{\varrho}$	0,540	0,389	0,308	0,263	0,222	0,189
		0,535	0,393		0,261	0,223	
	$\frac{\sigma_s}{\varrho}$	0,126	0,103	0,117	0,126	0,126	0,120
		0,127	0,128		0,125	0,131	
	$\frac{\bar{\mu} + \sigma_v}{\varrho}$	0,414	0,286	0,191	0,137	0,096	0,069
		0,408	0,265		0,136	0,092	

weichsten verwendeten Strahlung verglichen, und die Dicke des einen Präparats wurde so lange vermindert, bis beide Präparate dieselbe Strahlung um vollkommen den gleichen Betrag schwächten. Dies geschah für jede Stufe besonders. Die Präparate konnten dann unbedenklich als einander gleich gelten.

Die Justierung der Präparate auf dem Schlitten wurde ebenfalls photographisch kontrolliert. Fig. 9 zeigt, wie das Primärstrahlenbündel je nach der Einstellung des Schlittens eine andere Stufe des Paraffinpräparats durchsetzt.

VII. Die Meßergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 9 dargestellt, aus denen auch die Dicke der einzelnen Stufen hervorgeht. Sind zwei Werte für dasselbe Ergebnis mitgeteilt, so wurde der untere bei Wiederholung

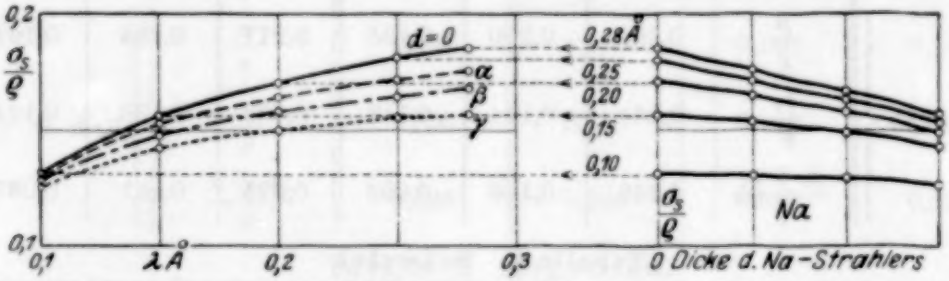


Fig. 10.

der Messungen in umgekehrter Reihenfolge erhalten. Fig. 10 zeigt die graphische Extrapolation auf die Dicke Null am Beispiel des Natriums.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Frage, welche Wellenlänge man den benutzten inhomogenen Strahlungen zuordnen soll. Allen* hat die Massenschwächungskoeffizienten μ/ϱ in Abhängigkeit von der Wellenlänge an spektral zerlegter, monochromatischer Strahlung für verschiedene Stoffe untersucht, unter denen sich Kupfer, Aluminium und Paraffin befinden. Entnimmt man den Allenschen Messungen diejenigen Werte für die Wellenlänge, die den Massenschwächungskoeffizienten der Tabelle 1 entsprechen, die für die hier benutzten Strahlungen experimentell bestimmt wurden, so erhält man die effektiven Wellenlängen der Tabelle 10.

Diese zeigt, daß man für die effektiven Wellenlängen fast überall beim Paraffin die kleinsten, beim Aluminium größere und beim Kupfer die größten Werte erhält. Daß die drei eingeklammerten Werte Ausnahmen hiervon bilden, dürfte an kleinen Meßfehlern bei der Bestimmung

* S. J. M. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926.

Tabelle 10.

Röhrenspannung in kV	Filter in mm Cu	Effektive Wellenlänge ermittelt aus		
		$\frac{\mu}{\varrho}$ Cu	$\frac{\mu}{\varrho}$ Al	$\frac{\mu}{\varrho}$ Paraffin
100	0,3	0,281	0,272	0,249
120	0,5	0,225	0,215	(0,237)
140	1,0	(0,174)	0,185	0,176
160	1,3	0,163	0,157	0,140
180	2,0	0,135	0,129	0,108
200	3,0	0,114	(0,093)	0,094

von μ/ϱ liegen, die sich auf das Ergebnis verhältnismäßig stark auswirken. Aus diesen Gründen wurden den Messungen an Kohlenstoff und Paraffin diejenigen effektiven Wellenlängen zugeordnet, die sich aus dem Massenschwächungskoeffizienten für Paraffin ergeben, während den Messungen an Natrium ($Z = 11$), Magnesium ($Z = 12$), Aluminium ($Z = 13$) und Schwefel ($Z = 16$) die aus dem Massenschwächungskoeffizienten von Aluminium ermittelten effektiven Wellenlängen zugeordnet wurden. Auf diese Weise wurden die Kurven der Fig. 11 bis 16 gewonnen. Die in Fig. 17 wiedergegebene Kurve für σ_s/ϱ von Wasserstoff wurde aus denjenigen für Kohlenstoff und Paraffin nach der Formel

$$\left[\frac{\sigma_s}{\varrho}\right]_{\text{Paraff}} = \left[\frac{\sigma_s}{\varrho} \cdot P\right]_{\text{H}} + \left[\frac{\sigma_s}{\varrho} \cdot P\right]_{\text{C}}$$

berechnet, wobei P die Gewichtsprozente bedeutet, nach denen Wasserstoff bzw. Kohlenstoff im Paraffin vorhanden sind. Entsprechend einer zu 55° C bestimmten Schmelztemperatur des verwendeten Paraffins wurde seine Formel zu $C_{25}H_{52}$ angesetzt.

Um die durch Ionisationsmessung gewonnenen Werte mit den energetischen Ergebnissen der Theorie vergleichen zu können, sind noch zwei Einflüsse zu berücksichtigen: einerseits die in Tabelle 2 mitgeteilte Härteabhängigkeit der benutzten Kugelkammer gegenüber der reinen Luftionisation, und andererseits die Beziehung zwischen dieser und der Energie der auffallenden Strahlung. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Härteunterschied zwischen der Primärstrahlung und der unter verschiedenen Winkeln Θ gestreuten Strahlung nach Formel (3) von Θ abhängig ist. Der weiteren Berechnung wurde die Intensitätsverteilung (10) der gestreuten Strahlung nach Breit*, Dirac** und Gordon*** zu-

* G. Breit, Phys. Rev. **25**, 362, 1926.
** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926.
*** W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927.

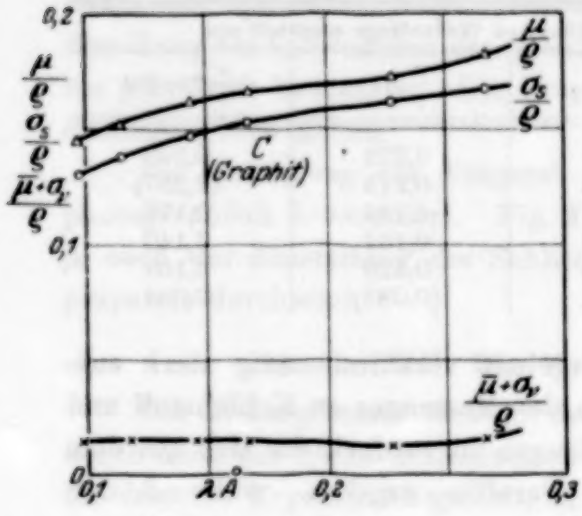


Fig. 11.

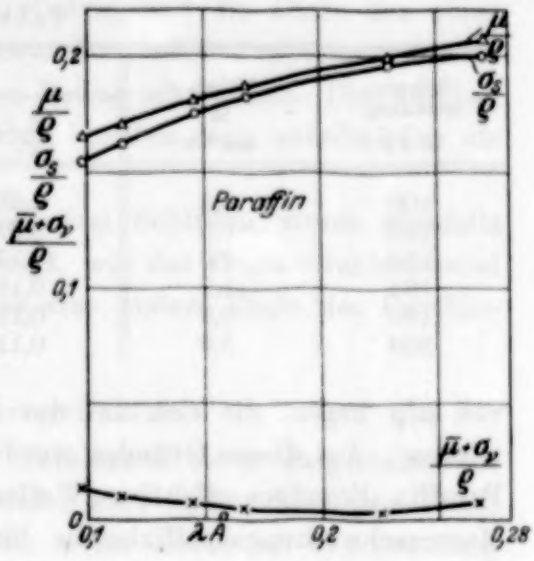


Fig. 12.

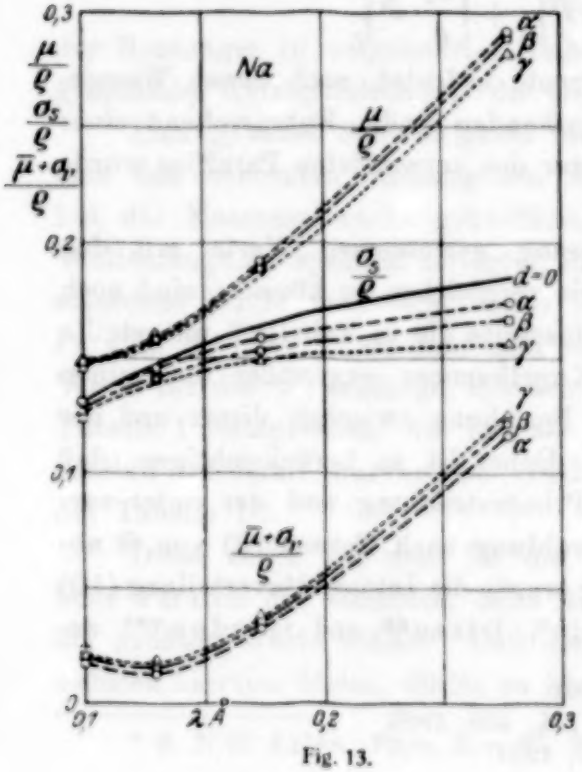


Fig. 13.

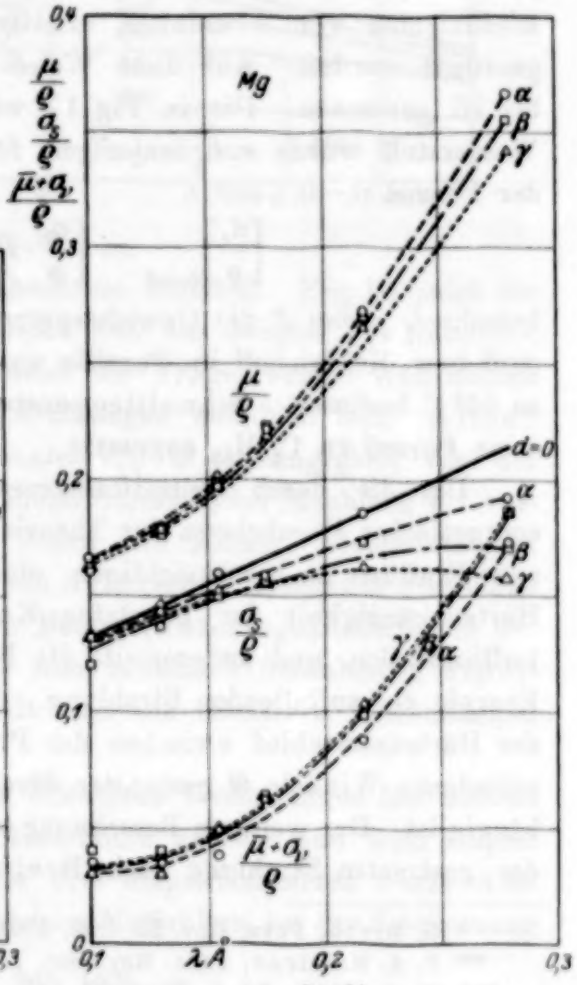


Fig. 14.

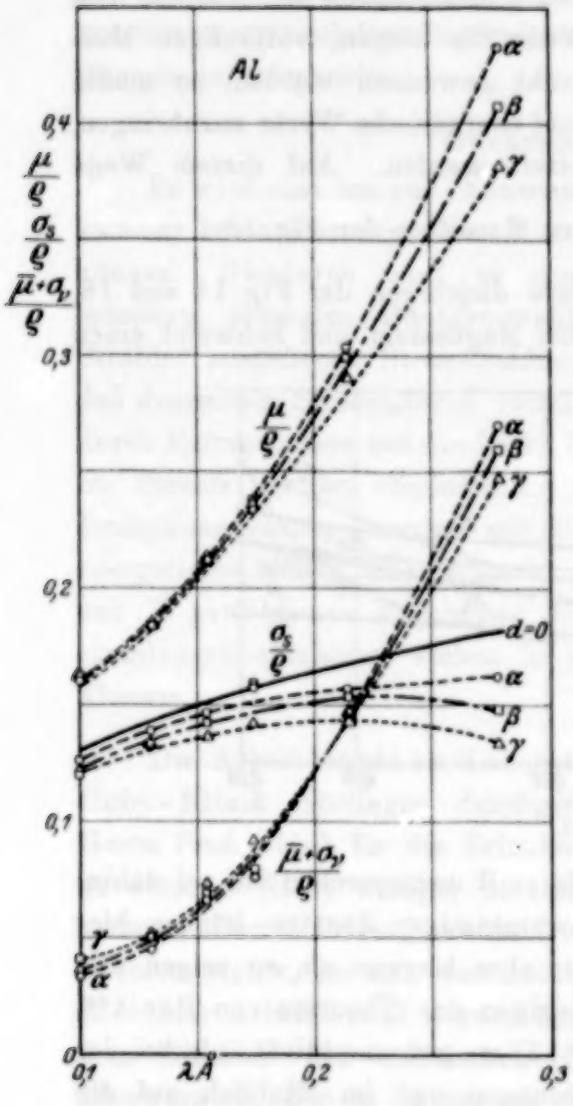


Fig. 15.

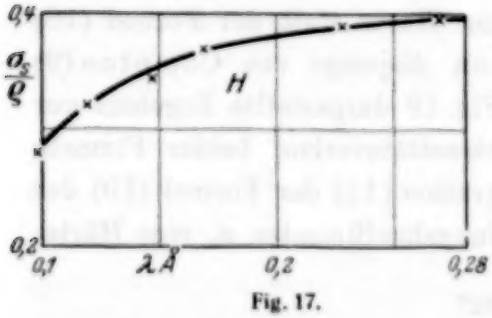


Fig. 17.

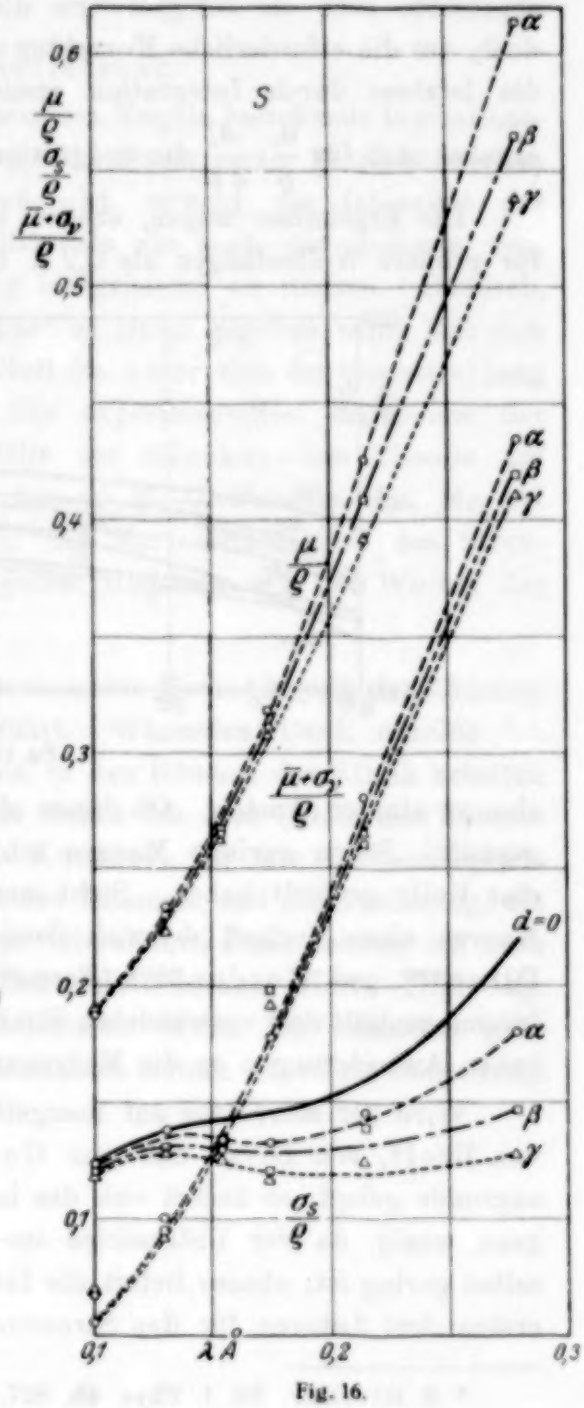


Fig. 16.

grunde gelegt, während für die Beziehung zwischen der Energie der auffallenden Strahlung und der reinen Luftionisation die Theorie von Glocker* herangezogen wurde. Wenn die obigen, vorläufigen Meßergebnisse auch als Integralwerte direkt gewonnen wurden, so mußte doch, um die erforderliche Korrektur auf energetische Werte anzubringen, die letztere durch Integration ermittelt werden. Auf diesem Wege ergaben sich für $\frac{\sigma_s}{\varrho} \cdot \frac{A_t}{2Z}$ die endgültigen Resultate der Fig. 18.

Die Ergebnisse zeigen, ebenso wie diejenigen der Fig. 14 und 16, für größere Wellenlängen als 0,2 Å bei Magnesium und Schwefel einen

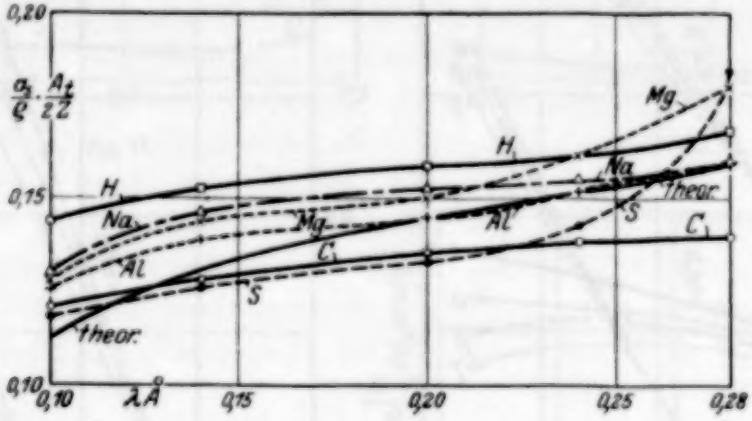


Fig. 18.

abnorm starken Anstieg. Ob dieser als reell anzusprechen ist, sei dahingestellt. Schon geringe Mengen schweratomiger Zusätze können hier eine Rolle gespielt haben. Sieht man aber hiervon ab, so zeigen alle Kurven einen Verlauf, der sich demjenigen der Theorien von Breit**, Dirac*** und Gordon**** (Formel 11) so gut anschließt, als bei der Inhomogenität der verwendeten Strahlungen und im Hinblick auf die hohen Anforderungen an die Meßgenauigkeit erwartet werden darf.

Wird der Korrektur auf energetische Werte statt der Formel (10) von Breit, von Dirac und von Gordon diejenige von Compton (9) zugrunde gelegt, so ändert sich das in Fig. 18 dargestellte Ergebnis nur ganz wenig, da der Unterschied im Intensitätsverlauf beider Formeln selbst gering ist; ebenso liefert die Integration (11) der Formel (10) der ersten drei Autoren für den Streustrahlungskoeffizienten σ_s eine Härte-

* R. Glocker, ZS. f. Phys. **43**, 827, 1927.
** G. Breit, Phys. Rev. **25**, 362, 1926.
*** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **111**, 405, 1926.
**** W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927.

abhängigkeit, die sich von derjenigen der Comptonschen Formel (5) fast gar nicht unterscheidet. Aus diesen Gründen ist es nicht möglich, aus den experimentellen Ergebnissen zugunsten der einen oder der anderen Theorie zu entscheiden.

Zusammenfassung.

Es wird eine aus zwei konzentrischen Kugeln bestehende Ionisationskammer beschrieben, in deren Mittelpunkt Streustrahler gebracht werden können. Hierdurch wird es ermöglicht, sowohl die Intensität des primären, schmalen Röntgenstrahlbündels als auch die gesamte vom Strahler ausgehende Streustrahlung integrierend zu messen. Dadurch, daß demselben Streumaterial verschiedene Dicke gegeben wird, läßt sich durch Extrapolation auf die Dicke Null die Absorption der Streustrahlung im Strahler selbst eliminieren. Die experimentellen Ergebnisse der Ionisationsmessung werden mit Hilfe der Glockerschen Theorie auf energetische Werte umgerechnet. Die an H, C, Paraffin, Na, Mg, Al und S gewonnenen Ergebnisse für die Härteabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten stehen in gutem Einklang mit den Werten der Theorie.

Die Arbeit wurde im Laboratorium für Mediz. Physik der Chirurg. Univ.-Klinik Göttingen durchgeführt. Wärmsten Dank schulde ich Herrn Prof. Stich für die Erlaubnis, in den Räumen der Klinik arbeiten zu dürfen. Nicht weniger herzlich danke ich dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Privatdozenten Dr. Küstner, der mir das vorliegende Problem stellte, für sein unermüdliches Interesse und die Förderung, die er meiner Arbeit zuteil werden ließ. Herzlichen Dank schulde ich auch dem Direktor des städtischen Elektrizitätswerkes, Herrn Dipl.-Ing. Hoopmann, der in entgegenkommendster Weise für besonders gute Konstanz des Netzes während der Aufnahme meiner Meßreihen Sorge trug.

Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden.

Von **W. Kapuściński** und **A. Jabłoński** in Warschau.

(Eingegangen am 6. August 1929.)

Nach den Untersuchungen von Walter und Barratt sollte das im Cadmiumdampf beobachtete Absorptionsbandensystem (2825—2590 Å), aus dem einer von uns die Dissoziationsarbeit der Cd_2-Moleküle zu 23 kcal/Mol berechnet hat, nicht dem Cd_2-, sondern dem CdO-Molekül angehören. Die Absorptionsversuche mit reinem CdO-Dampf zeigten, daß diese Banden jedenfalls nicht den CdO-Molekülen zugeschrieben werden können. Die Gründe, sie dem Cd_2-Molekül zuzuordnen, werden angeführt.

Nach den Arbeiten von Franck und Grotrian*, Koernicke** und Lord Rayleigh*** konnte als festgestellt gelten, daß die Dissoziationsarbeit der Quecksilbermoleküle den Wert von etwa 1 kcal/Mol hat. Unerwartet jedoch ergab die Anwendung der spektralen Methoden**** im Falle des Cadmiumdampfes einen wesentlich höheren Wert der Dissoziationsarbeit, nämlich etwa 23 kcal/Mol. Zu derselben Größenordnung (15 bis 17 kcal/Mol) beim Hg-Dampf führten auch die neuen Untersuchungen von Mrozowski†.

Wir möchten nun in diesem Aufsatz einige neuere Publikationen und Experimente, die die Frage nach der Dissoziationsarbeit der Cadmiummoleküle betreffen, behandeln.

Zuerst möchten wir die Gründe, die für den ziemlich großen Wert der Dissoziationsarbeit sprechen, in aller Kürze in Erinnerung bringen.

Die langwellige Grenze des optischen Anregungsgebietes der Resonanzlinie 3261 Å ($1\,{}^1S - 2\,{}^3P_1$) fällt (bei der Temperatur $< 600^0$ C) zwischen 2410 und 2573 Å††. In dasselbe Wellenlängenintervall fällt aber auch

---

* ZS. f. techn. Phys. **3**, 194, 1922.

** ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

*** Proc. Roy. Soc. (A) **116**, 702, 1927.

**** A. Jabłoński, Bull. de l'Acad. Pol. 1928, S. 163 und C. R. Soc. Pol. de phys. **3**, 357, 1928.

† ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; ebenda **55**, 338, 1929.

†† Es ergibt sich nämlich, daß die monochromatisch ausgesonderten Cd-Linien 2748 und 2573 Å und die Fe-Linie 2599 Å die Emission der 3261 Å-Resonanzlinie nicht anregen; andererseits hat die Einstrahlung der Ag-Gruppe 2411 bis 2413 Å und 2300 Cd-Gruppe die Emission der erwähnten Linie zur Folge.

die extrapolierte Konvergenzstelle der Absorptions- und Fluoreszenzbanden (System Cd II)* des Cd-Dampfes**.

Diese Tatsache kann auf eine angemessene Weise erklärt werden, ähnlich wie in anderen analogen Fällen (vgl. den zusammenfassenden Bericht von H. Sponer***), wenn man annimmt, daß die Absorption eines Photons mit $\lambda < 2560$ Å durch ein im normalen Elektronenzustand befindliches Cd_2-Molekül die Dissoziation desselben in ein unangeregtes und in ein zum $2\,^3P_1$-Zustand angeregtes Atom zur Folge hat, wobei eventuell der Überschuß der Energie in die kinetische Energie der beiden Atome übergeht. Die Differenz der Energie, die der Konvergenzstelle der Banden und der Atomresonanzlinie 3261 Å entspricht, gibt unmittelbar die Dissoziationsenergie des normalen Cd_2-Moleküls an (etwa 23 kcal/Mol).

Vor kurzer Zeit erschien nun eine Arbeit von J. G. Winans****, der die D.-Arb. des Cd_2-Moleküls in Zusammenhang mit der Energiedifferenz der 2212 Å-Bande und der Resonanzlinie 2289 Å ($1\,^1S - 2\,^1P$) zu bringen versuchte; es ergibt sich daraus für die D.-Arb. etwa 4,7 kcal/Mol, also ein Betrag von der Größenordnung des von Koernicke für Quecksilbermoleküle bestimmten Wertes (1,4 kcal/mol). Die Zuordnung von Winans trägt aber einen sehr hypothetischen Charakter, außerdem läßt er die eben erwähnte Tatsache des Zusammenfallens der Erregungsgrenze der 3261 Å-Linie und der Konvergenzstelle der v. d. Lingenschen Banden (denen er den quasimolekularen Charakter zuschreibt†) unberücksichtigt. Übrigens ist es vielleicht nicht ausgeschlossen, daß im Cd-Dampf zwei Arten von Cd_2-Molekülen von sehr verschiedener D.-Arb. existieren können, analog z. B. zu dem von V. Henri und F. Wolff†† angeführten Beispiel des N_2-Moleküls.

Die Zuordnung der in der Absorption (und Fluoreszenz) im Cd-Dampfe im Gebiete 2820 bis 2590 Å beobachteten Banden††† wurde

---

* Das Fluoreszenzbandensystem Cd II (Kapuściński, Bull. de l'Acad. Pol. 1927) erscheint hier als reine Umkehrung des Absorptionsbandensystems. Dies kann man mittels der Zusammenstöße erklären (vgl. die Fußnote ****, S. 692).

** A. Jabłoński, l. c.

*** Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **6**, 75, 1927.

**** Nature **123**, 279, 1929 und Phil. Mag. **7**, 555, 1929.

† Man könnte vielmehr vermuten, daß die erwähnten Banden gewöhnliche, nicht rotationsquantisierte Banden sind, die durch die im Zustand der Prädissoziation befindlichen Moleküle emittiert werden (vgl. V. Henri und F. Wolff, Journ. de phys. **10**, 81, 1929).

†† l. c.

††† F. L. Mohler und H. R. Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**, 74, 1927; A. Jabłoński, l. c.

neuerdings in Zweifel gestellt durch einige Experimente von Walter und Barratt*. Diese Forscher haben nämlich beobachtet, daß die genannten Absorptionsbanden stärker auftreten, wenn das Cadmium durch Cd-Oxyd verunreinigt war, als in reinem Cd-Dampf. Dies läßt sie die Vermutung aussprechen, die genannten Banden könnten dem Cadmiumoxyd zuzuschreiben sein.

Gegen diese Vermutung sprechen gewichtige Gründe. Die erwähnten Absorptionsbanden sind praktisch eine Umkehr der v. d. Lingenschen Fluoreszensbanden; diese wurden aber mit großer Intensität in den sorgfältigst vorbereiteten Fluoreszenzgefäßen, wo die Anwesenheit des Oxyds beinahe ausgeschlossen erscheint, beobachtet. Bei einer Aufnahme des Cd-Absorptionsspektrums ist zufällig das Absorptionsrohr gesprungen und das Metall wurde infolgedessen oxydiert — die Absorptionsbanden verschwanden vollkommen.

Auch Winans** hält die Vermutung von Walter und Barratt für nicht zwingend und schreibt die erwähnten Banden dem Cd_2-Molekül zu.

Wegen der Wichtigkeit der Frage nach dem Träger der erwähnten Cd-Banden und damit verbundenen Frage nach dem Wert der D.-Arb. der Cd_2-Moleküle schien es uns notwendig, diese Verhältnisse einer möglichst direkten Prüfung zu unterziehen. Wir haben also unternommen, die Absorption des Cd-Oxyds zu untersuchen.

Das Oxyd wurde durch Verbrennung des metallischen Cadmium im Sauerstoffstrom in einer Quarzröhre erhalten. Das Oxyd wurde in Pulverform durch den Sauerstoffstrom mitgerissen und schlug sich in einem am Ende des Quarzrohres angebrachten Gefäße nieder. Etwa 1 bis 2 g Oxyd wurden in ein 60 cm langes Absorptionsrohr aus Quarz gebracht, das vorher im Vakuum sehr stark ausgeglüht worden war. Beim mäßigen Heizen des Cd-Oxyd enthaltenden Rohres, das zuerst an die Pumpen angeschlossen blieb, bemerkte man in den kühleren, zu den Pumpen führenden Teilen, einen starken Cadmiummetallspiegel; das Cd-Oxyd zersetzte sich schon deutlich bei Temperaturen von 600 bis 650° C; man konnte aber unter diesen Bedingungen keine Destillation des Oxyds selbst bemerken. Nachdem das Absorptionsrohr von den Pumpen abgeschmolzen worden war, wurde es in einen Ofen gebracht, und es wurde ein Lichtbündel von brennendem Mg-Band durch das Rohr geschickt. Einige Minuten Belichtung genügten, um gut geschwärzte Aufnahmen

* Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 201, 1929.
** Phil. Mag. l. c.

mittels eines Quarzspektrographen mit einer Dispersion von etwa 9 Å/mm zu erhalten. Es ergab sich nun eindeutig, daß auf einer Reihe von Aufnahmen bei den Temperaturen von etwa 500 bis 800° C jede Spur einer Bandenabsorption in dem Gebiete 2820 bis 2590 Å fehlte*. [Die Versuchsbedingungen waren vollkommen dieselben, wie bei den Cd-Dampf-Absorptionsversuchen (l. c.)].

Wäre die Vermutung von Walter und Barratt richtig, so müßte man doch bei unseren Versuchen eine Verstärkung der in reinem Cd-Dampf beobachteten Banden erwarten. Da das aber nicht der Fall ist, kann man die untersuchten Banden nicht den CdO-Molekülen zuschreiben.

Dies beseitigt das einzige wichtige Bedenken gegen den aus den spektralen Daten erhaltenen Wert der D.-Arb. der Cd_2-Moleküle.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchten wir für sein stetes förderndes Interesse an dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Warschau, Physikalisches Institut der Universität.

---

* Im Absorptionsspektrum erschien bei 580° C nur die im Vergleich mit der Absorption des reinen Cd-Dampfes sehr geschwächte Cd-Resonanzlinie (3261 Å), die noch bei 780° C sehr scharf blieb (in reinem gesättigten Cd-Dampf hat sie eine Breite von der Größenordnung 100 Å, vgl. A. Jabłoński, l. c.). Man bemerkte außerdem bei 780° C zwischen 3250 und 3222 Å vier schwache, schmale Absorptionsbanden (von Mohler und Moore, l. c., als „Gruppe VI“ bezeichnet), und eine Linie bei etwa 2768,5 Å (wahrscheinlich die Thalliumabsorptionslinie 2768 Å).

Der elektrische Durchschlag und Townsends Theorie *.

Von **A. v. Hippel** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1929.)

Die von Rogowski und seinen Mitarbeitern mit dem Kathodenstrahl-Oszillographen beobachteten Durchschlagszeiten von 10^{-7} bis 10^{-8} sec beim elektrischen Durchbruch durch Gase wurden bisher als prinzipielles Versagen der Grundvorstellungen der Townsendschen Stoßionisationstheorie empfunden. Wir versuchen im folgenden zu zeigen, daß so kurze Übergangszeiten vom nichtleitenden in den stationären Zustand zu erwarten sind, falls man den Raumladungsaufbau in erster Linie als Elektronenstoßphänomen begreift, bei dem die Ionenbeweglichkeit nur eine sekundäre Rolle spielt.

Der elektrische Durchbruch durch Gase zeigt in seinem Ablauf mehrere Phasen: Nach Anlegen der Elektrodenspannung — in Höhe der Durchschlagsspannung oder größer — an eine mit ultraviolettem Licht bestrahlte Funkenstrecke verstreicht eine gewisse Zeit, in der die Gasstrecke schlechtleitend bleibt (Funkenverzögerung). Daran schließt sich der zeitlich sehr schnell verlaufende Übergang vom schwachleitenden zum gutleitenden Zustand, worauf die Entladung in Form einer Glimmentladung einsetzt. Diese schlägt in den Funken bzw. Lichtbogen um mit dem praktischen Resultat eines Kurzschlusses. Die physikalische Deutung dieser Einzelvorgänge schien bis vor kurzem voll gelungen. Nach Arbeiten von Warburg**, Mauz und Seeliger***, Zuber****, Braunbek † und v. Laue†† ist die Verzögerungszeit eine statistische Schwankungserscheinung, die etwa so zu verstehen wäre: Zur Auslösung der Entladung muß eine gewisse Anzahl von Elektronen gleichzeitig in der Umgebung der Kathode vorhanden sein; bei der schwachen Vorionisation unterliegt das Eintreten dieses Falles den Wahrscheinlichkeitsgesetzen. Der Umschlag von der Glimmentladung in den Kurzschluß ist im wesentlichen durch die Charakteristik der Glimmentladung bedingt, die negativ wird, wenn die Thermionenemission der Kathode stärker ins Spiel tritt †††. Für die wichtigste Phase des Durchbruchs endlich, die

---

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen am 13./14. Juli 1929 in Hannover.

** E. Warburg, Ann. d. Phys. **59**, 1, 1896; **62**, 385, 1898.

*** E. Mauz und R. Seeliger, Phys. ZS. **26**, 47, 1925.

**** K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925.

† W. Braunbek, ZS. f. Phys. **36**, 581, 1926.

†† M. v. Laue, Ann. d. Phys. **76**, 261, 1926.

††† Siehe z. B. R. Seeliger, Gasentladungen, S. 360.

Entstehung der Glimmentladung, schien die von Townsend* entwickelte Durchbruchstheorie grundsätzlich Rechenschaft geben zu können; ihre Grundlagen sind folgende:

Einige in der Nähe der Kathode bzw. an ihr selbst gebildete Elektronen (Vorionisation) werden durch das starke elektrische Feld so beschleunigt, daß sie bei Zusammenstößen mit Gasmolekülen unter Verlust ihrer kinetischen Energie diese in Ionen und Elektronen zerlegen (Stoßionisation). Die primären und sekundären Elektronen, wiederum beschleunigt, erzeugen durch Stoß tertiäre usw., es entsteht durch Wanderung der Elektronen auf die Anode zu eine mit dem Abstand von der Kathode exponentiell anwachsende Elektronenlawine. Die positiven Ionen ihrerseits bewegen sich auf die Kathode zu unter Formung einer Ionenlawine und erzeugen bei ihren Zusammenstößen mit den neutralen Gasmolekülen so viel Elektronen neu, daß im Durchbruchsfall sich die Stromstärke durch diese wechselseitige Ionisation ins Unendliche aufschaukelt. — Die Anwendung dieser Vorstellung auf die Abhängigkeit des Durchbruchspotentials von Feldstärke, Druck und Elektrodenform, wie sie zuerst von Townsend und seinen Mitarbeitern, neuerdings in ausgedehntem Maße von Schumann** und anderen durchgeführt wurde, führte zu bester Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Die mathematische Formulierung dieser Theorie durch Townsend liefert für den einfachsten Fall — Plattenelektroden, im Abstand D parallel gestellt, also linearer Potentialgradient — folgendes Resultat: Wenn N_0 Primärelektronen von der Kathode ausgehen und α Elektronen pro Weglängeneinheit durch den Stoß eines Elektrons, β Elektronen durch den Stoß eines positiven Ions neu gebildet werden, erreichen im Endresultat N Elektronen die Anode gemäß der Beziehung

$$N = N_0 \frac{(\alpha - \beta)\, e^{(\alpha-\beta)D}}{\alpha - \beta \cdot e^{(\alpha-\beta)D}}.$$

Wird $\alpha = \beta \cdot e^{(\alpha-\beta)D}$, also $N = \infty$, so erfolgt der Durchschlag.

In zwei Punkten hat sich schon seit längerer Zeit die Townsendsche Theorie als verbesserungsbedürftig erwiesen, ohne jedoch ernstlich gefährdet zu sein: 1. Die Versuche von Townsend, aus den Werten von α und β Berechnungen der elementaren Stoßprozesse herzuleiten (Ionisierungsarbeit usw.), haben sich nicht bewährt. Das liegt an zu speziellen

* J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie I.
** W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchsfeldstärke von Gasen.

Voraussetzungen über die Art der Zusammenstöße, berührt aber das Problem des elektrischen Durchschlages nur indirekt. 2. Die Deutung des Koeffizienten β ist unsicher. Nach vorliegenden direkten Versuchen ist es unwahrscheinlich, daß bei den Bedingungen des elektrischen Durchschlages die positiven Ionen durch das elektrische Feld eine zur Stoßionisation ausreichende kinetische Energie mitbekommen. Man neigt daher mehr dazu, für die Nachlieferung der Elektronen den Stoß positiver Ionen auf die Kathode verantwortlich zu machen. Auch die Auslösung von Elektronen an der Metalloberfläche unter Einwirkung metastabiler Atome wird zur Geltung kommen, ferner in geringerem Maße lichtelektrischer Effekt an der Kathode sowie die Ionisation von Verunreinigungen im Gasraum durch Stöße zweiter Art. Eine Abänderung der Townsendschen Theorie in dieser Richtung führt aber nur mit neuer Interpretation zum alten Resultat zurück; Townsend selber konnte zeigen*, daß die Gleichungen praktisch unabhängig davon sind, ob man die Ionisation durch positive Ionen im Gasraum annimmt oder an die Kathode verlegt.

In prinzipielle Schwierigkeiten scheint die Theorie jedoch in allerletzter Zeit geraten zu sein, nachdem es Rogowski und seinen Mitarbeitern** möglich wurde, den zeitlichen Ablauf des Durchschlages mit einem sehr leistungsfähigen Kathodenstrahl-Oszillographen zu verfolgen. Über die Zeitdauer des Durchschlages sagt die mathematische Formulierung Townsends nichts aus, bzw. bezieht ihre Gleichungen auf die Zeit $t = \infty$, entsprechend den Durchbruchsbedingungen $N = \infty$. Die sinngemäße Auslegung ihres physikalischen Bildes aber fordert nur, daß der Elektronenstrom dank des Elektronennachschubes durch den Stoß positiver Ionen hinreichend stark anwachsen muß, die Ionen also Gelegenheit erhalten sollten, während des Durchschlages einen Teil oder gar den ganzen Elektrodenabstand zu durcheilen.

Rogowski berechnet nun unter Zugrundelegung seiner Versuchsbedingungen aus der Beweglichkeit der Elektronen und positiven Ionen, daß hierzu eine Zeit von mindestens 10^{-5} sec erforderlich sei, die sich noch um eine weitere Zehnerpotenz heraufsetzt, falls für den Durchschlag der volle Ausbau der für die Glimmentladung charakteristischen Feldverteilung (Kathodenfall usw.) verlangt wird. Im Oszillogramm beob-

* J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie, S. 291.
** Siehe Zusammenfassung von W. Rogowski, Sommerfeld-Festschrift 1929.

achtet werden hingegen die ungeheuer kurzen Durchschlagszeiten von 10^{-7} bis 10^{-8} sec, und auch eine optische Untersuchung der auftretenden Lichterscheinung beweist, daß schon innerhalb 10^{-7} sec sich die für die Glimmentladung typische Verteilung der Lichtintensität (Dunkelraum, positive Säule) einstellt. Diese Zeiten sind so kurz, daß die positiven Ionen — wie Rogowski betont — sich praktisch von ihrem Bildungsort unter dem Einfluß des linearen elektrischen Feldgradienten nicht fortbewegen, also zur weiteren Elektronenbildung nicht beigetragen haben können; die Townsendsche Theorie scheint in ihren Grundlagen falsch zu sein. Die Beobachtungen geben nach Rogowski gleichzeitig den Hinweis, daß die nähere Umgebung der Kathode den Hauptionisierungsherd darstellen muß — nicht die Gegend der Anode, wie die Townsendsche Theorie erwarten ließe —, und daß Durchschlag, Feldverzerrung und Entstehung der Glimmentladung als ein und dasselbe Phänomen anzusprechen seien.

Die folgende kurze Überlegung möchte den Nachweis führen, daß die Folgerungen Rogowskis richtig sind und trotzdem das Prinzip der Townsendschen Theorie nicht gefährdet wird. Der Widerspruch löst sich dadurch, daß man zu Unrecht ein Wandern der positiven Ionen annehmen zu müssen glaubte, um die Raumladungsverteilung aufzubauen. Die Feldverzerrung ist für den Durchschlag erforderlich* und von Townsend wohl nicht in ihrer vollen Bedeutung erkannt worden, sie entsteht aber in den von Rogowski beobachteten Zeiten selbst dann, wenn man die positiven Ionen räumlich fixiert denkt und nur die Elektronen mit genügend Geschwindigkeit wandern läßt. Unsere Grundvorstellung dafür ist diese:

Gegeben eine schwache Vorionisation, z. B. wie bei Rogowski durch lichtelektrischen Effekt an der Kathode. Nach Anlegen der Spannung verstreicht eine gewisse Verzögerungszeit, deren Länge statistisch bedingt ist, deren Existenz an sich aber auch für die Vorbereitung des Durchschlages in gewöhnlichen Gasen bei hohen Drucken (siehe unten) prinzipiell wichtig sein muß. Die in dieser Zeit an den verschiedenen Punkten der Kathodenoberfläche lichtelektrisch ausgelösten ersten Elektronen werden durch den linearen Potentialgradienten beschleunigt und erzeugen eine bis zur Anode anwachsende Elekronen- und

* Darauf weisen noch kürzlich wieder besonders nachdrücklich L. B. Loeb (Journ. Frankin Inst. **205**, 305, 1928) und sein Schüler L. J. Neumann (Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 259, 1929) hin.

Ionenlawine. Die Elektronen wandern zur Anode ab, die Ionen bleiben als Raumladung stehen mit dem Resultat, daß sich der Potentialgradient in der Nähe der Anode abschwächt, im übrigen Teil der Entladungsbahn steiler aufrichtet. Diese schwache, in der Verzögerungszeit sich ausbildende Feldverzerrung genügt, um den folgenden Stoßlawinen sehr viel günstigere Ionisierungsverhältnisse zu schaffen und den eigentlichen Durchschlag sehr schnell mit einigen weiteren Lawinen ablaufen zu lassen. (Als Verzögerungszeit definieren wir demnach für die vorliegenden Verhältnisse die Zeit, die erforderlich ist, um durch den Dunkelstrom eine gewisse Größe der Feldverzerrung hervorzubringen.) Die der anschließenden kurzen Durchschlagszeit angehörenden Elektronenlawinen verlegen dank der positiven Raumladungen rapide ihr Hauptionisierungsgebiet nach der Kathode zu, ziehen das Feld dort wiederum stärker zusammen usw. So baut sich rein durch Elektronenstoß die positive Raumladung vor der Kathode auf, bis die Steilheit des Kathodenfalles genügt, um die in der Nähe der Kathode gebildeten positiven Ionen so weit zu beschleunigen, daß sie innerhalb der beobachteten Durchschlagszeiten die Kathode erreichen und dort durch Stoß neue Elektronen auslösen.

Die Richtigkeit unserer Überlegung ist an zwei Voraussetzungen geknüpft: 1. Es genügt zur Erzeugung der positiven Raumladung, daß eine relativ geringe Anzahl Elektronenlawinen durch den Gasraum geht. 2. Die Elektronen wandern so rasch ab, daß sie schon in den beobachteten Durchschlagszeiten die nötige positive Raumladung hinter sich gelassen haben. Wir legen der Diskussion die Daten eines experimentellen Falles zugrunde: In Luft bei 760 mm Druck und 20° C beträgt die Durchschlagsspannung V eines Plattenkondensators von 1 cm Plattenabstand 31,7 kV (siehe Schumann, S. 27). Die mittlere freie Weglänge der Elektronen berechnet sich zu $\lambda = 5{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm, auf die freie Weglänge in Feldrichtung entfallen bei linearem Potentialgradienten 1,8 Volt. Wegen dieses hohen Geschwindigkeitszuwachses ist die Feldrichtung Vorzugsrichtung der Bewegung, die Wanderungsgeschwindigkeit des Elektrons liegt nach Rogowski (Arch. f. Elektr. **16**, 502, 1926) zwischen 10^7 und 10^8 cm/sec, dementsprechend wäre prinzipiell die Voraussetzung 2 erfüllt, solange nicht Elektronendiffusion die Verhältnisse maßgebend ändert. Die Ionisierungsausbeute α, deren Größe über die Berechtigung der Annahme 1 entscheidet, läßt sich zurzeit nur aus den Townsendschen Werten, die in verdünnten Gasen gemessen wurden, durch Extrapolation nach dem Ähnlichkeitsgesetz entnehmen. Schumann gibt (S. 173)

folgende auf Atmosphärendruck extrapolierte α-Werte als Funktion des Verhältnisses $\frac{\text{Feldstärke } \mathfrak{E}}{\text{Druck } p}$ an:

$\mathfrak{E}/p$	α
40	14,4
50	41,8
60	86,7

In Fig. 1 ist die entsprechende Kurve gezeichnet; aus ihr folgt für unser Beispiel mit $\frac{\mathfrak{E}}{p} = 41{,}7$ ein Ausbeutewert $\alpha = 18{,}5$.

Zur Kontrolle unserer Voraussetzung 1 berechnen wir mit diesem α-Wert, welche Potentialdifferenz V_1 durch die positive Raumladung der ersten Elektronenlawine hervorgerufen wird. Legen wir die x-Achse in Feldrichtung mit dem Koordinatenanfang an der Kathode K und lassen die Stoßwelle gegen die Anode A laufen in einem Ionisierungskanal vom mittleren Querschnitt df, so folgt aus dem Zusammenhang zwischen Raumladung und Divergenz:

$$V_1 = \frac{4\pi\varepsilon}{\alpha \cdot df}\{e^{\alpha x} - 1\}$$

(ε bedeutet die elektrische Elementarladung, x die Weglänge in Zentimetern). Für unser Beispiel ist $x = 1$ cm, also $V_1 = \frac{10{,}6}{df}$ Volt/cm².

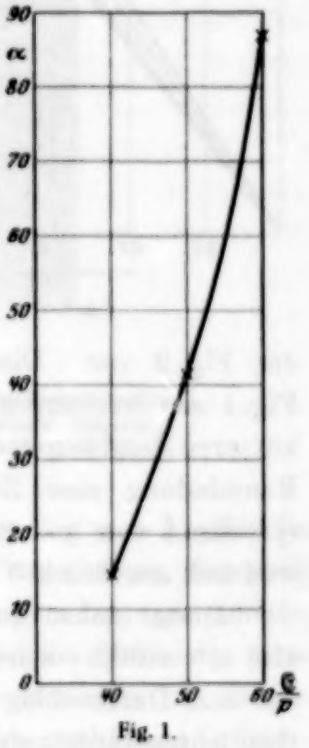


Fig. 1.

Welche Größe für den mittleren Bahnquerschnitt df in Frage kommt, ergibt sich aus folgender Überlegung: Rogowskis Oszillogramme zeigen bei bestrahlter Kathode Verzögerungszeiten von etwa 10^{-7} sec. Nehmen wir an, daß die Stromdichte des lichtelektrischen Stromes $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp. betrug*, so wären in dieser Zeit etwa 100 Elektronen/cm² ausgelöst und hätten ihre positiven Raumladungssäulen aufgebaut. Bei Gleichverteilung entfiele danach ein Ionisierungsquerschnitt $df = 1$ mm² auf das einzelne Elektron, falls am Ende der Verzögerungszeit eine gleich-

* Die Funkenstrecke wurde mit dem vollen Licht einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt.

mäßige Feldverzerrung vor der ganzen Kathode läge. Wir erhalten so eine Verzerrung $V_1 = 1060$ Volt, wie sie näherungsweise in Fig. 2 angedeutet ist: Die Gerade 1 entspricht dem ungestörten Potentialverlauf zwischen Kathode und Anode, die Kurve 2 etwa dem Gradienten nach Durchgang der ersten Elektronenlawine. Der wirkliche Potentialverlauf ist hier angenähert durch eine Gerade mit einer derartigen Steilheit dargestellt, daß an der Anode eine um V_1 höhere Spannung erreicht würde, falls nicht wegen der vorgegebenen Gesamtspannung die Strecke a durch Ionenabschirmung feldfrei bliebe.

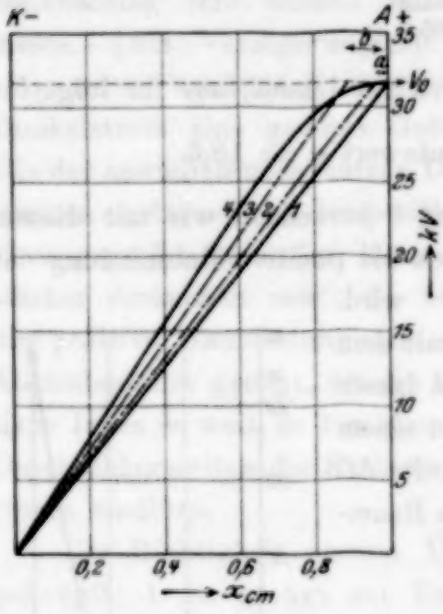


Fig. 2.

Die nächsten auf diese „Verzögerungszeit“ folgenden 10^{-8} sec müssen unserer Anschauung nach die Feldverzerrung so weit steigern, daß der Durchbruch möglich wird. Nach den oben zugrunde gelegten Daten treten im Mittel 10 Elektronen in dieser Zeit lichtelektrisch aus, bei Gleichverteilung ihrer Wirkung hätte jedes Elektron einen Querschnitt von $df = 10\,\text{mm}^2$ zu versorgen und fände den Gradienten 2 der Fig. 2 vor. Diesem entspricht ein $\mathfrak{E}/p$-Wert von 43,4, also nach Fig. 1 ein Ausbeutewert $\alpha = 22{,}7$. Unter Berücksichtigung des um a kürzeren Laufweges erzeugt die zweite Lawinenserie mit ihrer positiven Raumladung eine Zusatzspannung $V_2 = 2500$ Volt und verlegt entsprechend den gesamten Feldgradienten in die Richtung der Geraden 3, wodurch ein Stück $b = 0{,}11$ cm vor der Anode feldfrei wird.

Dieser neuen Potentialverteilung entspricht ein Wert $\mathfrak{E}/p = 46{,}4$, also $\alpha = 30{,}5$; würden noch einmal 10^{-8} sec bei dieser Feldverzerrung vor dem Durchschlag verstreichen, also 10 weitere Elektronen den neuen Gradienten durchlaufen können, so müßte eine Zusatzspannung $V_3 = 37$ kV entstehen, die Primärspannung wäre schon überkompensiert. Also muß der Durchschlag tatsächlich in dieser Zeitspanne erfolgen. Auch kürzere Zeiten werden zweifellos möglich sein, falls durch statistische Schwankung mehrere Elektronen näher benachbart ausgelöst werden oder ein Primärelektron gleich im Anfang seiner Bahn mehrfach ionisiert; beides steigert die Lawinenbildung außerordentlich. Weiter wirkt begünstigend, daß der Potentialgradient in Wirklichkeit mehr der Kurve 4 als der Geraden 3

(Fig. 2) entspricht, daß die folgende Stoßlawine noch zahlreiche metastabile Atome in der Gasstrecke vorfindet und Photoeffekt durch die Lichtanregung im Gasraum einige Elektronen aus der Kathode nachliefern kann. Hemmend wirkt andererseits der mit der Raumladungsbildung Hand in Hand gehende Abfall der Gesamtspannung (siehe unten das Oszillogramm). Die Abschätzung dürfte im ganzen den Nachweis liefern, daß unser Bild des Raumladungsaufbaues durch Elektronenstoß zu den von Rogowski und seinen Mitarbeitern beobachteten Durchschlagszeiten führt.

Das Oszillogramm des Durchschlages (Fig. 3) einer Plattenfunkenstrecke — entnommen der Sommerfeld-Festschrift S. 190 —

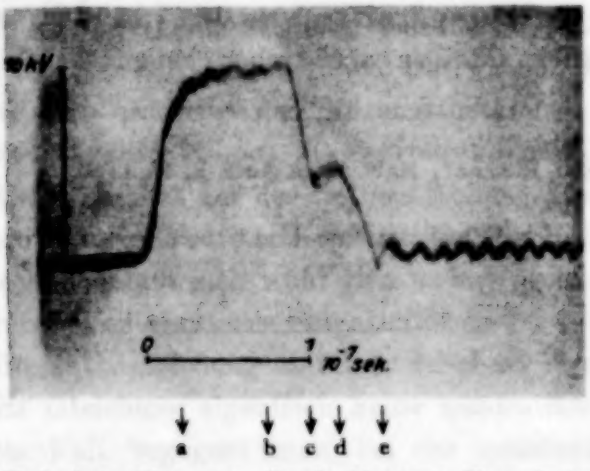


Fig. 3. Kathodenoszillogramm. Durchschlag einer Plattenfunkenstrecke. Statische Durchschlagsspannung. Abszisse Zeit. Ordinate Spannung. Außerordentlich rasche Zeitablenkung. 1 mm der Abszisse gleich $5 \cdot 10^{-9}$ sec.

scheint uns danach ziemlich eindeutig lesbar: Strecke $a \rightarrow b$ gibt die Verzögerungszeit wieder; in ihr wird durch den Dunkelstrom, der nach der Beziehung $n = n_0 \cdot e^{\alpha x}$ immerhin einige Milliampere betragen könnte, eine Vorionisation vor der ganzen Elektrodenfläche im Sinne des Gradienten 2 der Fig. 2 geschaffen. $b \rightarrow c$ entspricht dem oben charakterisierten steilen Aufbau der Raumladung durch einige nachfolgende Elektronenlawinen, beendet mit dem Einsatz der Glimmentladung, der unter dem Einfluß der Elektronendiffusion ziemlich gleichzeitig auf der ganzen Kathodenfläche erfolgt. $c \rightarrow d$ zeigt den Anstieg der Spannung in den anormalen Kathodenfall, $d \rightarrow e$ das Umkippen der Entladung in den Funken.

Dies Oszillogramm dürfte für den Verlauf des Durchschlages in gewöhnlichen Gasen typisch sein, in der Größe seines Abszissen-(Zeit-) Maßstabes aber stark von den Versuchsbedingungen

abhängen. Überspannung setzte die α-Werte herauf, entsprechend die Durchschlagszeit herab. Verkleinerung des Gasdruckes umgekehrt verringert die Durchbruchsspannung, während $\mathfrak{E}/p$ bei konstanter Schlagweite etwa gleich groß bleibt; entsprechend sinken die α-Werte, und es steigen die Durchschlagszeiten. Bei Edelgasen mit ihren niedrigen Durchschlagsspannungen und bei gewöhnlichen Gasen unter kleinen Drucken reichen wegen der kleinen α-Werte die Elektronenlawinen der primären Elektronen überhaupt nicht mehr zum Raumladungsaufbau aus, die ersten Kationen müssen mit der ihnen im wenig verzerrten Felde eigenen Beweglichkeit bis zur Kathode gelangen, um durch Elektronenemission im Townsendschen Sinne stationäre Verhältnisse herzustellen. So sollte man hier die von Rogowski berechneten Durchschlagszeiten von 10^{-5} bis 10^{-4} sec feststellen können; tatsächlich scheinen auch schon entsprechende Beobachtungen vorzuliegen*.

* I. Tank und K. Graf, Helv. Phys. Acta 2, 33, 1929.

Bemerkung zum quantenmechanischen Problem der Ionisierung beim Starkeffekt.

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Die Quantentheorie des Starkeffektes bedarf einer Revision. Das Wasserstoffatom im elektrischen Felde ist nur einer endlichen Anzahl diskreter Zustände fähig, und bei jedem dieser Zustände liegt eine Wahrscheinlichkeit für Ionisierung vor. Die übliche Behandlung des Problems kann diesen Eigenschaften nicht zwanglos gerecht werden. Die Klärung ist von der Einführung komplexer Eigenwerte zu erwarten; im Sinne dieser Auffassung wird ein Verfahren skizziert, das die Ionisierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke zu ermitteln gestattet.

Der Ausgangspunkt für die Anwendung der wellenmechanischen Störungstheorie ist die Wellengleichung eines ungestörten Systems, welche absolut-quadratintegrierbare Lösungen und eine unendliche Folge diskreter Eigenwerte hat. Die Aufgabe der Störungstheorie ist, dann zu diesen Eigenwerten und Eigenfunktionen die Störungskorrektionen zu ermitteln Die Störungstheorie beruht auf der stetigen Abhängigkeit der Eigenwerte und der Eigenfunktionen von den Koeffizienten der Differentialgleichung. Die Störungsrechnung läßt sich wohl rein formal auch dann durchführen wenn das Störungsglied eine neue Singularität in den betreffenden Koeffizienten der Differentialgleichung einführt; dabei ist es natürlich möglich, daß die gestörte Gleichung eigentlich keine quadratintegrierbare Lösung besitzt. Diesem Fall begegnet man bei der quantenmechanischen Behandlung des Starkeffektes*. Die Schrödingergleichung des Starkeffektes

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r} + eFz\right)\psi = 0 \qquad (1)$$

(Feldrichtung: negative z-Achse)

hat keine quadratintegrierbare Lösung; die störungstheoretisch berechneten Eigenfunktionen sind trotzdem gültig zu betrachten, solange man von der Ionisierung absieht. Oppenheimer** hat die Wahrscheinlichkeit für Ionisierung als Interkombination zwischen Zuständen gleicher Energie berechnet.

Außer der Ionisierung gibt es noch einen anderen Umstand, der von der üblichen Behandlung des Problems ebenfalls ignoriert wird. Die Abbildung stellt den Potentialverlauf

$$V = -\frac{e^2}{r} - eFz$$

längs der z-Achse dar.

* J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66, 1928.

** l. c.

Bei $z_0 = \sqrt{\frac{e}{F}}$ finden wir das Maximum:

$$V_0 = -2\sqrt{e^3 F}.$$

Also $E > -2\sqrt{e^3 F}$ ist das Gebiet des kontinuierlichen Spektrums*. Infolgedessen bleibt nur eine endliche Anzahl diskreter Zustände übrig, für diese ist

$$E < -2\sqrt{e^3 F}.$$

Die Störungstheorie des Starkeffektes gibt freilich formalerweise eine unendliche Folge diskreter Zustände an, von diesen kommt aber in Wirklichkeit nur eine endliche Anzahl zustande.

Die beiden charakteristischen Eigenschaften des Starkeffektes: Ionisierung und endliche Anzahl der diskreten Zustände sollen einheitlich aus der Schrödingergleichung erklärt werden. Dabei müssen wir natürlich auf die Forderung der Quadratintegrierbarkeit verzichten, und zwar aus dem einfachen Grunde, daß (1), wie gesagt, keine quadratintegrierbare Lösung besitzt*. Für sehr große positive Werte von z geht (1) asymptotisch in

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E + eFz)\psi = 0 \qquad (2)$$

über; (2) ist die Wellengleichung des frei fallenden Elektrons. Die Lösung von (2) schreibt die Randbedingung bei $z \to +\infty$ vor. Die Möglichkeit der Ionisierung besagt, daß der wellenmechanische Vorgang einen aperiodischen Charakter hat. Da die Ionisierung im elektrischen Felde spontan auftritt, ist diese Aperiodizität eine exponentielle Abklingung (wie bei dem radioaktiven Zerfall). Dementsprechend soll das absolute Quadrat der Wellenfunktion einen zeitabhängigen Faktor $e^{-\lambda t}$ erhalten. Die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\Delta\Psi - \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{\pi^2 m}{h^2} V\Psi = 0$$

wird also durch

$$\Psi = e^{\left(-\frac{\lambda}{2} + \frac{2\pi i E}{h}\right)t}\psi(xyz)$$

* Über die Schwierigkeiten, die mit dem Beweis dieser anschaulichen Aussage zusammenhängen, vgl. die inzwischen erschienene Arbeit von J. v. Neumann und E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 465, 1929. Hier soll es darauf ankommen, daß die Potentialkurve „glatt" ist und das Räumlich-Unendliche bei dem freien Falle nicht in endlicher Zeit erreicht wird. Unsere anschauliche Folgerung soll noch weiter gehen: unterhalb des Potentialmaximums ($E < -2\sqrt{e^3 F}$) gibt es weder Punktspektrum noch Streckenspektrum. Das ungestörte Schrödingersche Punktspektrum wird durch das äußere Feld vernichtet. Bei $E < -2\sqrt{e^3 F}$ hat die Differentialgleichung keine im Unendlichen verschwindende Lösung (Anmerkung b. d. Korr.).

in eine zeitunabhängige Gleichung mit dem komplexen Parameter $E + i\frac{h\lambda}{4\pi}$ überführt*. Bei komplexen Eigenwerten ist aber das Endlichbleiben der Wellenfunktion im Unendlichen nicht mehr möglich**.

Die Problemstellung ist nun folgende: für die Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r} + eFz\right)\psi = 0 \qquad (1a)$$

sind Lösungen mit komplexem Eigenwert E zu suchen, welche im Endlichen regulär sind und bei $z \to +\infty$ in diejenige Lösung von (2) übergehen, die eine in der positiven z-Richtung weglaufende Welle darstellt. — Was nun Gleichung (2) betrifft, sie ist durch

$$\psi = f(xy)\,u(z)$$

separierbar und für $u(z)$ ergibt sich eine Gleichung:

$$\frac{d^2u}{dz^2} + (a + bz)\,u = 0,$$

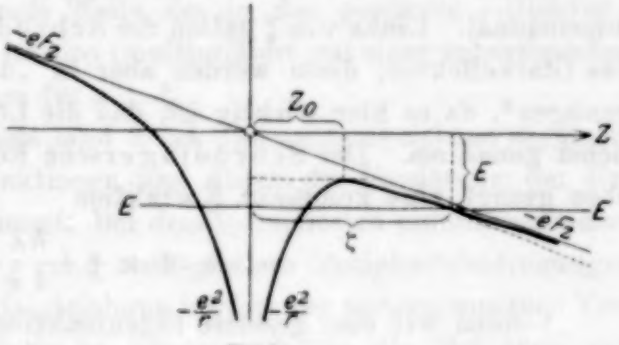


Fig. 1.

welche mit Hilfe Besselscher Funktionen gelöst wird***; die weglaufende Welle ist durch eine passende Linearkombination der beiden Grundlösungen dargestellt.

Ohne auf die vollständige Diskussion der Gleichung (1a) einzugehen (obige Problemstellung hat vielleicht gar kein Analogon in der mathematischen Literatur), läßt sich eine Möglichkeit finden, die Ionisierungswahrscheinlichkeit für die verschiedenen diskreten Zustände zu bestimmen. Wir kennen ja die Lösung der Wellengleichung für sehr große positive z-Werte: diese ergibt sich aus (2); andererseits wissen wir, daß bei kleinerem z die störungstheoretisch berechneten Eigenfunktionen in hin-

---

* Über komplexe Eigenwerte in der Quantentheorie der Radioaktivität siehe G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; **53**, 601, 1929; J. Kudar, ebenda **53**, 134, und **54**, 297, 1929; Chr. Møller, ebenda, **55**, 451, 1929.

** Vgl. J. Kudar, l. c. — Der mathematische Sinn des Eigenwertes ist hier natürlich von dem üblichen wesentlich verschieden. Die Wellengleichung des Starkeffektes hat keinen diskreten Eigenwert im gewöhnlichen Sinne, da sie keine quadratintegrierbare Lösung besitzt. Die reellen Eigenwerte sind dadurch ausgezeichnet, daß die zugehörigen Eigenfunktionen im Endlichen regulär sind und im Unendlichen verschwinden. Bei komplexen Eigenwerten wird die Regularität im Endlichen ebenfalls gefordert, im Unendlichen wird durch das Problem selbst das asymptotische Verhalten (weglaufende Welle) vorgeschrieben.

*** H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910. S. 267/68.

reichender Näherung gültig sind. Eine Änderung ist aber wichtig: der Eigenwert soll komplex sein.

Sei E ein beliebiges Energieniveau unterhalb des Maximums der Potentialkurve (siehe Fig. 1); bei

$$z = \xi = \frac{-E + \sqrt{E^2 - 4e^3F}}{2eF} \tag{3}$$

verläßt das Elektron die Potentialschwelle im Falle der Ionisierung. Für $z > \xi$ versagen die Schrödingerschen Eigenfunktionen, da dort der freie Fall anfängt.

Betrachten wir den Wellenvorgang längs der z-Achse bloß eindimensional. Links von ξ gelten die Schrödingerschen Eigenfunktionen des Starkeffektes; diese werden aber in „nullter Näherung" nicht mehr genügen*, da es hier wichtig ist, daß die Lösung in der Nähe von ξ möglichst genau sei. Der Schrödingersche Eigenwert bekommt, wie schon oben gesagt, eine komplexe Korrektion

$$\varepsilon = \varkappa + i\frac{h\lambda}{4\pi}.$$

Nennen wir eine gestörte Eigenfunktion nach dieser Korrektion und längs der z-Achse betrachtet

$$\psi_1(z, \boldsymbol{E}) \tag{4}$$

wo $\boldsymbol{E} = E + \varepsilon$. (4) gilt für $z < \xi$.

In dem Gebiete $z > \xi$ spielt das Coulombpotential keine wesentliche Rolle und so dürfen wir dort

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(\boldsymbol{E} + \frac{e^2}{\xi} + eFz\right)\psi = 0 \tag{5}$$

ansetzen. [Damit ist die Potentialkurve (siehe Fig. 1) rechts von $z = \xi$ einfachheitshalber durch die punktierte Gerade ersetzt, welche mit der Geraden $-eFz$ parallel ist.] (5) läßt sich auf die Form

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + s\psi = 0 \tag{6}$$

zurückführen; zwei linear-unabhängige Lösungen von (6) sind**:

$$\sqrt{s}\,J_{1/3}(^2/_3 s^{3/2}) \quad \text{und} \quad \sqrt{s}\,J_{-1/3}(^2/_3 s^{3/2}). \tag{7}$$

Daraus folgen nach der Transformation

$$s = Az + B$$

$$A = \sqrt[3]{\frac{8\pi^2 meF}{h^2}},\quad B = \frac{8\pi^2 m}{A^2 h^2}\left(\boldsymbol{E} + \frac{e^2}{\xi}\right) \tag{8}$$

* Bei Verwendung der ungestörten Eigenfunktionen würden sich für die Abklingungskonstante zu kleine Werte ergeben.

** H. Weyl, l. c.

die entsprechenden Lösungen von (5). Zwischen den Besselschen und Hankelschen Funktionen besteht der Zusammenhang:

$$J_{1/3} + e^{\frac{2\pi i}{3}} J_{-1/3} = \left(1 + e^{\frac{i\pi}{3}}\right) H^{(2)}_{1/3}.$$

Eine Linearkombination aus (7) ist also:

$$\psi_{II} = \sqrt{s}\, H^{(2)}_{1/3}(^2/_3 s^{3/2}), \tag{9}$$

worin s durch (8) gegeben ist. Bei $z \to +\infty$ verhält sich (9) asymptotisch:

$$\frac{1}{\sqrt[4]{s}} e^{-i\,^2/_3 s^{3/2}}.$$

So ist (9) die weglaufende Welle des in der positiven z-Richtung frei fallenden Elektrons. ψ_{II} ist also (multipliziert mit einer unbestimmten Konstante) die Wellenfunktion für $z > \zeta$.

Die komplexen Eigenwerte sind durch das vorgeschriebene asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen und durch die Forderung der Regularität (im Endlichen) bestimmt. Bei dem betrachteten eindimensionalen Wellenvorgang sind also bei $z = \zeta$ noch gewisse Stetigkeitsbedingungen zu erfüllen. Da die Differentialgleichung infolge der vorgenommenen Vereinfachungen bei $z = \zeta$ unstetig ist, können wir nur die Stetigkeit von ψ und $\frac{d\psi}{dz}$ verlangen:

$$\psi_I|_\zeta = C\,\psi_{II}|_\zeta \qquad (C = \text{konst.})$$

$$\left.\frac{d\psi_I}{dz}\right|_\zeta = C \left.\frac{d\psi_{II}}{dz}\right|_\zeta.$$

So ergibt sich die Bestimmungsgleichung für ε:

$$\left.\frac{d}{dz}\log\psi_I\right|_\zeta = \left.\frac{d}{dz}\log\psi_{II}\right|_\zeta \tag{10}$$

wo ζ durch (3) gegeben ist.

Die linke Seite von (10) läßt sich infolge

$$|\varepsilon| \ll |E|$$

in der Form darstellen:

$$f(E) + g(E)\,\varepsilon, \qquad \left(\varepsilon = x + i\,\frac{h\lambda}{4\pi}\right),$$

worin f und g reelle Ausdrücke sind. Auf der rechten Seite von (10) setzen wir einfach $\varepsilon = 0$, da ψ_{II} auch bei reellem Eigenwertparameter komplex ist. In (10) beiderseits den imaginären Teil genommen, ergibt sich auf diese Weise für jedes Energieniveau eine Formel, die die Abklingungskonstante λ in Abhängigkeit von der Feldstärke ausdrückt.

Die wellenmechanische Bedingung für die Stabilität der Atomkerne.

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. August 1929.)

Nach einem von v. Laue* angegebenen Verfahren hat Th. Sexl** die quantitative Theorie der Geiger-Nuttallschen Beziehung durchgeführt. In der Formel, die den Zusammenhang zwischen Zerfallskonstante und Energie des α-Teilchens darstellt, kommt der Kernradius vor. Innerhalb einer radioaktiven Familie hat der Kernradius praktisch denselben Wert.

Die vom Verfasser vorgeschlagene und von Chr. Møller weitergeführte Auffassung*** der Gamow-Gurney-Condonschen Idee ermöglicht neben der theoretischen Begründung der Geiger-Nuttallschen Beziehung auch eine quantenmechanische Interpretation der α-Energiewerte: die Energie des α-Teilchens ergibt sich als die reelle Komponente eines komplexen Eigenwertes.

Bei der schematischen Annahme, daß das Potential innerhalb des Kernes Null ist und außerhalb des Kernes das Coulombsche Potential gilt, finden wir folgende Quantenbedingung für die Energie:

$$\operatorname{tg}(r_0\sqrt{kE}) = -\sqrt{\frac{E}{U-E}}, \tag{1}$$

wobei: $r_0 =$ Kernradius, $k = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$, $m =$ Masse des α-Teilchens, $U = \frac{Ze^2}{r_0}$ das Coulombsche Potential in der Entfernung r_0, $E =$ Energie des α-Teilchens. Diese Formel folgt schon aus der Betrachtung der rechteckigen Potentialschwelle für den dreidimensionalen Fall. In meiner zitierten Mitteilung**** dient

$$\beta(e^{\alpha r_0} - e^{-\alpha r_0}) + \alpha(e^{\alpha r_0} + e^{-\alpha r_0}) = 0$$

zur Bestimmung der reellen Komponente des Eigenwertes; hier bedeuten

$$\beta = \sqrt{k(U-E)}, \qquad \alpha = i\sqrt{kE},$$

$r_0 =$ innere Grenze der Schwelle (Kernradius).

* ZS. f. Phys. **52**, 726, 1928.
** Ebenda **56**, 62, 1929.
*** Ebenda **53**, 95, 134, 1929. Chr. Møller, ebenda **55**, 451, 1929.
**** l. c. S. 136, Formel (12).

Daraus folgt unmittelbar obige Gleichung (1)*. In (1) kommen nur der Kernradius und die Höhe der Schwelle vor, während die Breite der Schwelle keine Rolle spielt. Das heißt, die reelle Komponente des Eigenwertes hängt nur von der Höhe, aber nicht von der Form der Potentialschwelle ab (solange die Schwelle nicht sehr schmal ist). So dürfen wir also (1) auch im Falle der Coulombschen Potentialschwelle als gültig betrachten.

Es ist aber nicht zu erwarten, daß die beobachteten Energiewerte der α-Strahlen und die aus der Geiger-Nuttallschen Beziehung berechneten Kernradien wirklich der Gleichung (1) genügen. Das zugrunde gelegte schematische Modell ist freilich geeignet, um die Geiger-Nuttallsche Beziehung zu gewinnen; für diese ist nämlich bloß der Potentialverlauf außerhalb des Kernes entscheidend. Dagegen werden die Energiewerte von den näheren Eigenschaften der Kernstruktur abhängen. — Immerhin ist es aber zulässig, aus (1) eine Folgerung von allgemeinem Charakter zu ziehen. (1) als eine Gleichung für E hat nur endlich viele Wurzeln. Wenn aber

$$r_0 \sqrt{k U} < \frac{\pi}{2} \quad \left(k = \frac{8 \pi^2 m}{h^2}\right)$$

ist, so gibt es keine Wurzel. Setzen wir

$$U = \frac{Z e^2}{r_0},$$

so finden wir: wenn der Kernradius (r_0) kleiner ist als

$$\varrho = \frac{h^2}{32\, e^2 Z m}, \tag{2}$$

---

* Im dreidimensionalen Falle ist $\psi = \frac{\sin(\sqrt{k E}\, r)}{r}$ die einzige reguläre Lösung für das innere Gebiet, und diese führt zu unserer Quantenbedingung (1). Die Dimensionszahl ist sehr wesentlich: im eindimensionalen Falle gibt es bei jedem r_0 und U wenigstens einen Eigenwert; dagegen im dreidimensionalen, wo also (1) gilt, ist dies nicht der Fall! (Siehe unten im Text). — Møller hat die Zerfallskonstante strenger berechnet und damit eine unzulässige Vernachlässigung in meinen Rechnungen richtiggestellt. Die Wiederholung der unrelativistischen Rechnung ergibt

$$\lambda = \frac{32 \pi}{h} \cdot \frac{E^{3/2} (U - E)^{3/2}}{U^2 \left(1 + l_1 \sqrt{k (U - E)}\right)} \cdot e^{-2 (l_2 - l_1) \sqrt{k (U - E)}}.$$

Die Formel gilt, solange $l_1 \sqrt{\frac{k}{E}} \frac{h \lambda}{8 \pi} \ll 1$ ist, in Übereinstimmung mit dem Resultat von Møller.

so kann kein α-Teilchen mit positiver Energie im Kern existieren. Das bedeutet im allgemeinen, daß die Bildung höherer Elemente notwendigerweise zum α-Zerfall führt, da der „Stabilitätsradius" ϱ mit wachsender Ordnungszahl (Z) abnimmt. Für Protonen ist ϱ größer als für α-Teilchen [Nenner von (2) enthält ja die Masse der Partikel]. Auf diese Weise läßt sich die Nichtexistenz von Protonenstrahlen radioaktiver Herkunft erklären: die Kernradien der radioaktiven Elemente sind zwar größer als der „Stabilitätsradius" für α-Teilchen, aber noch immer kleiner als der Stabilitätsradius für Protonen.

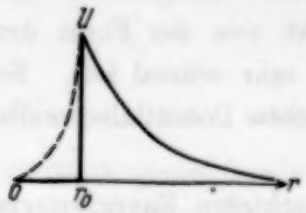


Fig. 1.

Die numerischen Werte von ϱ, nach (2) berechnet, sind aber auch für Protonen wesentlich kleiner als die von Sexl berechneten Kernradien; dies ist nur die Folge der Schematisierung der Potentialschwelle. Der Kernradius und die Höhe der Schwelle bestimmen die Anzahl der Eigenwerte folgendermaßen: Ist

$$(2n-1)\frac{\pi}{2} < r_0\sqrt{kU} \leqq (2n+1)\frac{\pi}{2},$$

so sind n Eigenwerte da. Wird nun statt der unstetigen Potentialkurve (auf der Figur stark ausgezogen) eine stetige Kurve (links von r_0 punktiert) gewählt, so würde das in erster Näherung einer Verkleinerung von $r_0\sqrt{U}$ gleichkommen und so eine Verminderung der Anzahl der Eigenwerte, d. h. eine Zunahme der Stabilitätsradien verursachen.

Zur Quantenelektrik von G. Mie.

Von **A. Landé** in Tübingen.

(Eingegangen am 12. August 1929.)

§ 1. Die Miesche Grundgleichung. — § 2. Vergleich mit Diracs δ-Funktion. — § 3. Vertauschungsrelationen für die Feldgrößen. — § 4. Vertauschbarkeiten in der Mieschen Grundgleichung. — § 5. Reduktion auf Gleichungen erster Ordnung. — § 6. Kreiselelektron als Sonderfall. — § 7. Die Maxwellschen Gleichungen.

§ 1. Die Miesche Grundgleichung. Nach Mie* läßt sich die klassische Elektrodynamik darstellen als Mechanik eines Systems von unendlich vielen Koordinaten und Impulsen, welche den momentanen Zustand in den unendlich vielen Volumteilen $dG = dx\,dy\,dz$ des Raumes beschreiben. Durch kanonische Bewegungsgleichungen ist dann die Weiterentwicklung des elektromagnetischen Zustandes vorgezeichnet. Kennt man nämlich die Vektorpotentialkomponenten $\mathfrak{a}_x^G$, $\mathfrak{a}_y^G$, $\mathfrak{a}_z^G$ in sämtlichen Volumteilen dG_1, $dG_2\ldots$, so sind damit auch ihre räumlichen Ableitungen und durch $\operatorname{rot}\mathfrak{a} = \mathfrak{b}$ auch die Feldkomponenten $\mathfrak{b}_x^G$, $\mathfrak{b}_y^G$, $\mathfrak{b}_z^G$ mitbestimmt. Die Gesamtheit der Werte $\mathfrak{a}_\alpha^G$ zu einer Zeit t_0 kann man als einen Punkt im $\mathfrak{a}$-Raum mit den unendlich vielen

$$\text{Koordinaten } \mathfrak{a}_x^G,\quad \mathfrak{a}_y^G,\quad \mathfrak{a}_z^G$$

auffassen. Die zeitliche Lagenänderung dieses Koordinatenpunktes im $\mathfrak{a}$-Raum ist aber erst bestimmt, wenn zur Zeit t_0 noch die sämtlichen Geschwindigkeiten $\dot{\mathfrak{a}}_\alpha^G$ gegeben sind. Statt dessen kann man auch nach den Anfangswerten der „Impulse“ fragen, die den Koordinaten $\mathfrak{a}_\alpha^G$ konjugiert sind. Es sind dies die

$$\text{Impulse } \frac{1}{c}\mathfrak{d}_x^G.dG,\quad \frac{1}{c}\mathfrak{d}_y^G.dG,\quad \frac{1}{c}\mathfrak{d}_z^G.dG$$

in den einzelnen Raumteilen dG. Nach Mie lassen sich nämlich die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{d}} = -\mathfrak{i} + \operatorname{rot}\mathfrak{h} \quad (\text{und } \varrho = \operatorname{div}\mathfrak{d}) \quad \mathfrak{i} = \varrho\,\mathfrak{v}/c, \tag{1}$$

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{a}} = -\mathfrak{e} - \operatorname{grad}\varphi \quad (\text{und } \mathfrak{b} = \operatorname{rot}\mathfrak{a}) \tag{2}$$

in kanonischer Form schreiben. Ist H die Gesamtenergie des Feldes

$$H\Big(\mathfrak{a}_x^{G_1},\ \mathfrak{a}_y^{G_1},\ \mathfrak{a}_z^{G_1};\ \ \mathfrak{a}_x^{G_2},\ \mathfrak{a}_y^{G_2},\ \mathfrak{a}_z^{G_2};\ \ldots;\ \frac{1}{c}\mathfrak{d}_x^{G_1}dG_1,\ \frac{1}{c}\mathfrak{d}_y^{G_1}dG_1,\ \frac{1}{c}\mathfrak{d}_z^{G_1}dG_1\ldots\Big),$$

* G. Mie, Ann. d. Phys. **85**, 711, 1928.

so sind die Maxwellschen Gleichungen äquivalent mit

$$\frac{d(\mathfrak{d}_\alpha^G . dG)}{c\,dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G} \qquad (\alpha = 1, 2, 3) \tag{1'}$$

$$\frac{d\,\mathfrak{a}_\alpha^G}{c\,dt} = -\frac{\partial H}{\partial(\mathfrak{d}_\alpha^G . dG)} \qquad (G = G_1, G_2, G_3 \ldots), \tag{2'}$$

das ist ein Gleichungssystem, welches für jedes Volumenelement dG_i für sich gilt. Ein Anfangspunkt im $\mathfrak{a}$-Raum ($\mathfrak{a}$-Feld) schlägt somit nach den kanonischen Bewegungsgleichungen bei gegebenen Anfangsimpulsen eine ganz bestimmte Bahn ein. Läßt man dagegen die Anfangsimpulse unbestimmt, so können sich aus einem Anfangsfelde $\mathfrak{a}$ noch die verschiedensten zukünftigen Felder $\mathfrak{a}$ entwickeln.

In der Quantentheorie ist es nun nicht möglich, simultan die Koordinaten und die Impulse scharf anzugeben. Vielmehr gelten nur gewisse Wahrscheinlichkeitsgesetze, nach denen eine Schar von Anfangspunkten in eine Schar von späteren Punkten übergeht.

Es sei $\psi(\mathfrak{a}_x^{G_1}\,\mathfrak{a}_y^{G_1}\,\mathfrak{a}_z^{G_1};\ \mathfrak{a}_x^{G_2}\,\mathfrak{a}_y^{G_2}\,\mathfrak{a}_z^{G_2};\ \ldots t)$, kurz $\psi(\mathfrak{a}_\alpha^G, t)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß unter einer Schar von $\mathfrak{a}$-Feldern zur Zeit t sich eins mit den unendlich vielen Koordinaten $\mathfrak{a}_\alpha^{G_i}$ befindet. Gefragt wird nach der Amplitude $\psi(\mathfrak{a}_\alpha^{'G}, t')$, zur Zeit t' ein Feld mit den Koordinaten $\mathfrak{a}_\alpha^{'G}$ anzutreffen. ψ folgt dabei einer Differentialgleichung, die Mie aus der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung der klassischen Elektrodynamik entwickelt. Faßt man nämlich die Impulse und die Gesamtenergie des Feldes auf als Ableitungen einer Wirkungsfunktion $\mathfrak{W}(\mathfrak{a}_\alpha^G, t)$

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_\alpha^G . dG &= \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G} \quad (\alpha = 1, 2, 3), \\ E &= -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial t}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

so nimmt die klassische Energiegleichung

$$E^2 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2) = E_0^2 \tag{4}$$

nach Mie die Form an

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial t}\right)^2 - \left\{\int_G \sum_1^3{}^{\alpha} \frac{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}{\partial x_1}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}\right\}^2 - \left\{\int_G \sum_1^3{}^{\alpha} \frac{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}{\partial x_2}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}\right\}^2 \\ - \left\{\int_G \sum_1^3{}^{\alpha} \frac{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}{\partial x_3}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G}\right\}^2 = \frac{1}{c^2}E_0^2. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Hierin bedeutet E_0 die Ruhenergie des gesamten Feldes in einem transformierten Koordinatensystem, relativ zu dem die gesamte elektromagnetische Bewegungsgröße J mit den Komponenten $J_1\, J_2\, J_3$ verschwindet.

Die wellenmechanische Grundgleichung erhält Mie daraus, indem er die

$$\text{Impulse } \frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_\alpha^G \,.\, dG = \frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G} \quad \text{und} \quad E = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial t} \tag{6}$$

ersetzt durch die

$$\text{Operatoren } \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\alpha^G} \quad \text{und} \quad -\frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial t}, \tag{6'}$$

ausgeübt auf eine Funktion $\psi(\mathfrak{a}_\alpha^G, t)$. So ergibt sich aus (5)

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \sum_1^3{}_\nu \left\{ \int_G \sum_1^3{}_\beta \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\nu}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \int_C \sum_1^3{}_\gamma \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu}\frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} \right\} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} E_0^2 = 0. \tag{7}$$

Dies ist die Miesche Grundgleichung der Quantenelektrik. Unser Ziel ist, sie zu vereinfachen, sie auf Gleichungen erster Ordnung zu reduzieren und nebenbei Vertauschungsralationen für die Feldgrößen abzuleiten.

§ 2. Vergleich mit Diracs δ-Funktion. Wir wollen jetzt die später zu benutzenden Gleichungen (10), (11), (12) ableiten. In der Mieschen Grundgleichung (7) kommen u. a. die Differentialquotienten $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x}\right)$ vor, wobei dG und $d\dot{C}$ zwei verschiedene, eventuell zwei gleiche Volumenelemente des xyz-Raumes sind. Es ist klar, daß diese Differentialquotienten verschwinden, wenn $\beta \neq \gamma$. Wir brauchen also nur den Fall $\beta = \gamma$ zu betrachten, und wir lassen dabei den unteren Index $\beta = \gamma$ weg. Denken wir die Umgebung der Raumstelle $x = 0$ in Streifen der Breite dx eingeteilt, die wir mit dem oberen Index $g = \ldots -2, -1, 0, 1, 2, \ldots$ numerieren, so ist der Grenzwert

$$\frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathfrak{a}^1 - \mathfrak{a}^0}{dx} + \frac{\mathfrak{a}^0 - \mathfrak{a}^{-1}}{dx}\right) = \frac{1}{2}\cdot\frac{\mathfrak{a}^1 - \mathfrak{a}^{-1}}{dx},$$

und wenn man hierin $\mathfrak{a}^1$ bzw. $\mathfrak{a}^0$ bzw. $\mathfrak{a}^{-1}$ um 1 vermehrt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^1}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x}\right) &= \frac{1}{2}\cdot\frac{(\mathfrak{a}^1 + 1) - \mathfrak{a}^{-1}}{dx} = \frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x} + \frac{1}{2\,dx}, \\ \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^0}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x}\right) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^{-1}}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x}\right) &= \frac{1}{2}\cdot\frac{\mathfrak{a}^1 - (\mathfrak{a}^{-1} + 1)}{dx} = \frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x} - \frac{1}{2\,dx}. \end{aligned}\right\}$$

Im lim $dx = 0$ ist also

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^g}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x}\right) = \begin{cases} \mp \dfrac{1}{2\,dx} & \text{für } g = \mp 1, \\ 0 & \text{für andere } g. \end{cases} \tag{8}$$

Wir betrachten zum Vergleich die Diracsche δ-Zackenfunktion δ^{GC} im xyz-Raum, welche für $G \neq C$ verschwindet, für zusammenfallende Punkte $G = C$ aber so unendlich ist, daß $\int_{\mathfrak{G}} \delta^{GC}\,dG = 1$ wird. Bei obiger Einteilung in Streifen dx ist für eine lineare δ-Funktion ($\delta^{g,0}$ statt δ^{GC})

$$\delta^{g,0} = \frac{1}{dx} \text{ für } g = 0, \quad \text{dagegen} = 0 \text{ für andere } g.$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}\delta^{1,0} &= \frac{1}{2\,.\,dx}[(\delta^{2,0} - \delta^{1,0}) + (\delta^{1,0} - \delta^{0,0})] = -\frac{1}{2\,dx}\cdot\frac{1}{dx}, \\ \frac{\partial}{\partial x}\delta^{0,0} &= \frac{1}{2\,dx}[(\delta^{1,0} - \delta^{0,0}) + (\delta^{0,0} - \delta^{-1,0})] = 0, \\ \frac{\partial}{\partial x}\delta^{-1,0} &= \frac{1}{2\,dx}[(\delta^{0,0} - \delta^{-1,0}) + (\delta^{-1,0} - \delta^{-2,0})] = +\frac{1}{2\,dx}\cdot\frac{1}{dx}. \end{aligned}\right\}$$

Es wird demnach

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x}\delta^{g,0} &= \mp\frac{1}{2\,dx}\cdot\frac{1}{dx} \quad \text{für } g = \mp 1, \\ &= 0 \qquad\qquad\quad \text{für andere } g. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Vergleich von (8) mit (9) gibt somit $\dfrac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^g}\left(\dfrac{\partial \mathfrak{a}^0}{\partial x}\right) = -dx\,\dfrac{\partial}{\partial x}(\delta^{g,0})$.

Hierbei ist zu beachten, daß links $\partial/\partial x$ eine Verschiebung des Punktes 0, rechts dagegen eine Verschiebung des Punktes g in der x-Richtung bedeutet. Versteht man statt dessen auch rechts unter $\partial/\partial x$ eine Verschiebung des Punktes 0, so dreht sich rechts das Vorzeichen um. Allgemein erhält man, wenn man noch von der linearen zur räumlichen δ-Funktion übergeht und die unteren Indizes hinzufügt:

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^G_\beta}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}^C_\gamma}{\partial x}\right) = +\,dC\,\frac{\partial}{\partial x}(\delta^{GC})\,.\,\delta_{\beta\gamma}, \tag{10}$$

($\delta_{\beta\gamma}$ bedeutet dabei $\delta_{\beta\gamma} = 1$ für $\beta = \gamma$, $\delta_{\beta\gamma} = 0$ für $\beta \neq \gamma$). Wir merken noch an, daß aus dem Vergleich von

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^g}(\mathfrak{a}^0) = 1 \text{ für } g = 0, \quad = 0 \text{ für andere } g,$$

mit

$$\delta^{g0} = \frac{1}{dx} \text{ für } g = 0, \quad = 0 \text{ für andere } g$$

in entsprechender Weise folgt: $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}^g}(\mathfrak{a}^0) = dx \,.\, \delta^{g,0}$, und räumlich:

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}(\mathfrak{a}_\gamma^C) = dC \,.\, \delta^{GC} \,.\, \delta_{\beta\gamma}. \tag{11}$$

Eine stetige und differenzierbare Funktion $f(xyz)$, welche im Unendlichen verschwindet, im Endlichen aber beliebige Gestalt hat, besitzt die Eigenschaft

$$\int\limits_{\infty}\int\int dx\,dy\,dz\,\frac{\partial}{\partial x} f(xyz) = \int\limits_{\infty}\int dy\,dz\,[f(+\infty, y, z) - f(-\infty, y, z)] = 0.$$

Dasselbe gilt demnach für die δ-Zackenfunktion

$$\int\limits_C dC\,\frac{\partial}{\partial x}(\delta^{GC}) = 0 = \int\limits_C \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x}\right), \tag{12}$$

das letzte Gleichheitszeichen wegen (10); das Integrationsgebiet C kann dabei beliebig nahe um den Punkt G zusammengezogen werden, da die entfernteren C keinen Beitrag zum Integranden liefern.

In (10), (11), (12) sind für das folgende wichtige Beziehungen zu der δ-Zackenfunktion hergestellt.

§ 3. Vertauschungsrelationen für die Feldgrößen. Zunächst wollen wir einige Vertauschungsrelationen für die Feldgrößen ableiten. Es gilt, wenn wir die Impulse (6) als Operatoren (6′) auffassen, für einen bestimmten Zeitpunkt

$$\frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_\beta^G\,dG\,.\,\mathfrak{a}_\gamma^C\,\psi - \mathfrak{a}_\gamma^C\,.\,\frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_\beta^G\,dG\,\psi$$

$$= \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}(\mathfrak{a}_\gamma^C\,\psi) - \mathfrak{a}_\gamma^C\,\frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}\psi = \frac{h}{2i\pi}\,\psi\,\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}(\mathfrak{a}_\gamma^C) = \frac{h}{2i\pi}\,\psi\,.\,dG\,\delta^{GC}\delta_{\beta\gamma},$$

letzteres wegen (11). Als Operatorgleichung geschrieben bedeutet das

$$\mathfrak{d}_\beta^G\,.\,\mathfrak{a}_\gamma^C - \mathfrak{a}_\gamma^C\,.\,\mathfrak{d}_\beta^G = \frac{hc}{2i\pi}\cdot\delta^{GC}\cdot\delta_{\beta\gamma}. \tag{13}$$

Ferner gilt wegen $\mathfrak{b} = \mathrm{rot}\,\mathfrak{a}$

$$\frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_x^G\,dG\,.\,\mathfrak{b}_y^C\,\psi - \mathfrak{b}_y^C\cdot\frac{1}{c}\,\mathfrak{d}_x^G\,dG\,\psi$$

$$= \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_x^G}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}_x^C}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{a}_z^C}{\partial x}\right)\psi - \left(\frac{\partial \mathfrak{a}_x^C}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{a}_z^C}{\partial x}\right)\frac{h}{2i\pi}\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_x^G}\psi$$

$$= \frac{h}{2i\pi}\,\psi\,\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_x^G}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}_x^C}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{a}_z^C}{\partial x}\right) = \frac{h}{2i\pi}\,\psi\,dG\,.\,\frac{\partial}{\partial z}(\delta_{GC}),$$

letzteres wegen (10). Als Operatorgleichung erhält man somit

$$\mathfrak{b}_x^G \mathfrak{b}_y^C - \mathfrak{b}_y^C \mathfrak{b}_x^G = \frac{hc}{2i\pi} \frac{\partial}{\partial z} (\delta^{GC}) \tag{13'}$$

und zwei entsprechende Vertauschungsrelationen für $\mathfrak{b}_y^G$, $\mathfrak{b}_z^C$ und $\mathfrak{b}_z^G$, $\mathfrak{b}_x^C$ im gleichen Zeitmoment. Dagegen findet man entsprechend

$$\mathfrak{b}_x^G \mathfrak{b}_x^C - \mathfrak{b}_x^C \mathfrak{b}_x^C = 0. \tag{14}$$

Nichtvertauschbarkeit der zum gleichen Raumpunkt $G = C$ gehörenden Feldgrößen $\mathfrak{b}_x$ mit $\mathfrak{a}_x$, $\mathfrak{b}_x$ mit $\mathfrak{b}_y$ usw. bedeutet nach Heisenberg bekanntlich eine Unschärfe bei der simultanen Messung beider Größen. — Die hier aus der Mieschen Theorie gewonnenen Vertauschungsrelationen stimmen mit den von Heisenberg und Pauli kürzlich abgeleiteten überein.

§ 4. Vertauschbarkeiten in der Mieschen Grundgleichung. Wir betrachten jetzt die Größe

$$U = \int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \int_C \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}, \tag{15}$$

welche für den Sonderfall $\mu = \nu$ in der Mieschen Grundgleichung (7) auftritt.

Durch Ausdifferenzieren des Produkts wird

$$U = \int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \int_C \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G \partial \mathfrak{a}_\gamma^C} + \int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \int_C \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \left(\frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \right).$$

Das zweite Glied ist, weil $\frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \left(\frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \right)$ nur in der Umgebung von $C = G$ nichtverschwindende Werte aufweist, gleich

$$\int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^G} \int_C \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} = 0$$

unter Benutzung von (12). Es bleibt also nur das erste Glied:

$$U = \int_G \int_C \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \cdot \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G \partial \mathfrak{a}_\gamma^C}. \tag{15'}$$

Da man hier die Reihenfolge der Differentiation von ψ vertauschen kann, erhält man für U aus (15) die zwei gleichwertigen Darstellungen

$$U = \int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} \int_C \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} \psi = \int_C \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} \int_G \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} \psi. \tag{16}$$

Für den Sonderfall $\mu = \nu$ ergibt sich somit eine wesentliche Vereinfachung der Mieschen Grundgleichung (7), nämlich die folgende Grundgleichung der Quantenelektrodynamik:

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \sum_1^3 \int_G \int_C \sum_1^3 \sum_1^3 \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\nu} \cdot \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \cdot \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G \, \partial \mathfrak{a}_\gamma^C} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} E_0^2 \psi = 0. \tag{17}$$

Die Koeffizienten $\frac{\partial \mathfrak{a}^G}{\partial x_\nu}$ sind dabei Funktionen des „Koordinatenpunkts" im $\mathfrak{a}_\alpha^G$-Raum, während ψ eine Funktion dieses Koordinatenpunkts und der Zeit t ist.

§ 5. Reduktion auf Gleichungen erster Ordnung. Die Vertauschbarkeit (16) gibt jetzt die Möglichkeit, von der Grundgleichung (7) mit ihrer zweimaligen Differentiation nach den Koordinaten $\mathfrak{a}_\alpha^G$ in derselben Weise eine Gleichung erster Ordnung abzuspalten, wie es Dirac mit der Grundgleichung zweiter Ordnung des Punktelektrons getan hat, um das Gleichungssystem erster Ordnung des Kreiselelektrons zu erhalten.

Es seien nämlich Γ_μ vier Diracsche Operatoren mit

$$\Gamma_\mu^2 = 1, \quad \Gamma_\mu \Gamma_\nu + \Gamma_\nu \Gamma_\mu = 0 \text{ für } \mu \neq \nu, \tag{18}$$

welche auf vier Funktionen $\psi_\zeta(\mathfrak{a}^G, t)$ wirken, so daß

$$\Gamma_\mu \psi_\zeta = \sum_{\zeta'} \Gamma_\mu^{\zeta\zeta'} \psi_{\zeta'}.$$

Dann läßt sich (7) zerspalten in

$$\left\{-i\Gamma_4 \frac{\partial}{\partial x_4} - i \sum_1^3{}_\mu \Gamma_\mu \int_G \sum_1^3{}_\beta \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} + \frac{2i\pi}{hc} E_0\right\}$$

$$\cdot \left\{+i\Gamma_4 \frac{\partial}{\partial x_4} + i \sum_1^3{}_\nu \Gamma_\nu \int_C \sum_1^3{}_\gamma \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} + \frac{2i\pi}{hc} E_0, \ \psi\right\} = 0,$$

da bei der Ausmultiplikation die Faktoren von $\Gamma_\mu \Gamma_\nu$ und von $\Gamma_\nu \Gamma_\mu$ nach (16) gleich sind. Trennt man den ersten Operator $\{\}$ ab, so bleibt

$$i\Gamma_4 \frac{\partial \psi}{\partial x_4} + i \sum_1^3{}_\nu \Gamma_\nu \int_C \sum_1^3{}_\gamma \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} + \frac{2i\pi}{hc} E_0 \psi = 0. \tag{19}$$

Das sind vier Gleichungen erster Ordnung für vier Funktionen ψ_ζ.

§ 6. Kreiselelektron als Sonderfall. Mie hat aus seiner Grundgleichung (7) die wellenmechanische Grundgleichung des Punktelektrons entwickelt. Die Wahrscheinlichkeitsamplitude ψ, ein gewisses

Feld $\mathfrak{a}^G$ in den einzelnen Raumteilen G_i anzutreffen, wird nämlich eine Funktion des Elektronenorts $\xi\,\eta\,\zeta$. Felder $\mathfrak{a}$, die der Anwesenheit des Elektrons in $\xi\,\eta\,\zeta = \xi_1\,\xi_2\,\xi_3$ widersprechen, haben dann $\psi = 0$; zulässig sind nur solche Felder $\mathfrak{a}$, bei denen $\mathfrak{a}^G$ allein von den relativen Komponenten $x^G - \xi$, $y^G - \eta$, $z^G - \zeta$ abhängt. Es ist daher (vgl. Mie, l. c., § 9)

$$\int_C \sum_1^3{}_\gamma \frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu} \frac{\partial \psi}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C} = \int_C \sum_1^3{}_\gamma \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}\left(\frac{\partial \mathfrak{a}_\gamma^C}{\partial x_\nu}\psi\right) = -\frac{\partial \psi}{\partial \xi_\nu} \tag{20}$$

zu setzen, so daß aus (19), wenn man noch das Vorzeichen der Zeit umkehrt, wird

$$\left\{ i \sum_1^4{}_\nu \Gamma_\nu \frac{h}{2i\pi}\frac{\partial \psi}{\partial \xi_\nu} + \frac{E_0}{c}, \psi \right\} = 0 \quad \text{mit} \quad E_0 = \mu_0 c^2, \tag{21}$$

das ist Diracs Gleichung des Kreiselektrons ohne äußeres Feld.

Bei Anwesenheit eines äußeren Feldes $\Phi_\nu = \mathfrak{a}, i\varphi$ gewinnt man Diracs Gleichung

$$\left\{ i \sum_1^4{}_\nu \Gamma_\nu \left(\frac{h}{2i\pi}\frac{\partial \psi}{\partial \xi_\nu} + \frac{\varepsilon}{c}\Phi_\nu \right) + \frac{E_0}{c}, \psi \right\} = 0, \tag{22}$$

indem man die klassischen Bewegungsgrößen

$$J_\nu = \int_G \sum_1^3{}_\beta \frac{\partial \mathfrak{a}_\beta^G}{\partial x_\nu}\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial \mathfrak{a}_\beta^G} - \frac{\varepsilon}{c}\Phi_\nu(\xi\,\eta\,\zeta\,t), \quad J_4 = iE$$

(Mie, Gleichung 40) in die klassische Energiegleichung des Feldes $\sum_1^4{}_\nu J_\nu^2 + E_0^2 = 0$ einsetzt, die Operatorenumdeutung (6) (6′) vornimmt und die entstehende Differentialgleichung zweiter Ordnung mit Hilfe der Diracschen Γ_ν auf erste Ordnung reduziert. Wesentlich für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist wieder die Vertauschbarkeit der Operatoren (17); sie ermöglicht, dem Diracschen Gleichungssystem des Kreiselelektrons ein entsprechendes System (22) für die Feldgrößen an die Seite zu stellen.

§ 7. Die Maxwellschen Gleichungen. Da die Koordinaten $\mathfrak{a}_\alpha^G$ und Impulse $\frac{1}{c}\mathfrak{b}_\alpha^G\,dG$ nicht simultan scharf definiert sind, können zwischen den Feldgrößen an verschiedenen Raumzeitpunkten nur statistische Zusammenhänge bestehen. $\psi(\mathfrak{a}_\alpha^G, t)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeitsamplitude, zur Zeit t ein Feld mit den „Koordinaten“ $\mathfrak{a}^{G_1}, \mathfrak{a}^{G_2}, \ldots$ in den Raumteilen $dG_1, dG_2, \ldots$ anzutreffen. Ist f irgend eine Funktion

der Koordinaten und Impulse, so ist der statistische Mittelwert von f das Matrixelement

$$[f] = \int \tilde{\psi} f \psi \,.\, d\mathfrak{a}^{G_1} \,.\, d\mathfrak{a}^{G_2} \dots$$

Nur Matrixelemente sind der Messung zugänglich. Zum Beispiel ist

$$[\mathfrak{a}^{G_i}] = \int \tilde{\psi}\, \mathfrak{a}^{G_i} \psi \,.\, d\mathfrak{a}^{G_1} \,.\, d\mathfrak{a}^{G_2} \dots \tag{23}$$

$$[\mathfrak{d}_a^{G_i} dG_i] = \int \tilde{\psi} \frac{hc}{2i\pi} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{a}_a^{G_i}} \psi \,.\, d\mathfrak{a}^{G_1} \,.\, d\mathfrak{a}^{G_2} \dots \tag{24}$$

Auch die räumlichen Ableitungen der Koordinaten und Impulse sind definiert; z. B. wird der Mittelwert der magnetischen Induktion

$$[\mathfrak{b}_x^G] = \mathrm{rot}_x [\mathfrak{a}^G] = \lim \frac{[\mathfrak{a}_z^{G+\Delta y}] - [\mathfrak{a}_z^G]}{\Delta y} - \frac{[\mathfrak{a}_y^{G+\Delta z}] - [\mathfrak{a}_y^G]}{\Delta z}, \tag{25}$$

und die räumliche Ladungsdichte hat den Mittelwert

$$[\varrho^G] = \mathrm{div}\,[\mathfrak{d}^G] = \lim \frac{[\mathfrak{d}_x^{G+\Delta x}] - [\mathfrak{d}_x^G]}{\Delta x} + \dots \tag{26}$$

Nicht eindeutig ist dagegen die Definition der zeitlichen Ableitung. Hier widerstreiten ja schon in der Schrödingerschen Wellenmechanik zwei Definitionen. Heißt nämlich die Wellengleichung

$$H\psi + \frac{h}{2i\pi}\dot{\psi} = 0 \quad \text{bzw.} \quad H\tilde{\psi} - \frac{h}{2i\pi}\dot{\tilde{\psi}} = 0,$$

so ist das Matrixelement

$$[f] = \int \tilde{\psi} f \psi \, dq$$

und die zeitliche Ableitung ist

$$\begin{aligned}[\dot{f}] &= \int \dot{\tilde{\psi}} f \psi \, dq + \int \tilde{\psi} f \dot{\psi} \, dq \\ &= \frac{2i\pi}{h}\Big(\int (H\tilde{\psi}) \,.\, f\psi \, dq - \int \tilde{\psi} f H \psi \, dq \Big),\end{aligned} \tag{27}$$

während die in der Matrizenmechanik übliche Definition lautet

$$[\dot{f}] = \frac{2i\pi}{h}[Hf - fH] = \frac{2i\pi}{h}\Big(\int \tilde{\psi} H f \psi \, dq - \int \tilde{\psi} f H \psi \, dq \Big). \tag{27'}$$

Es bieten sich demnach zwei Definitionen der Stromdichte $\mathfrak{i} = \mathrm{rot}\,\mathfrak{h} - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{d}}$ dar, nämlich*

$$[\mathfrak{i}^G] = \mathrm{rot}\,[\mathfrak{h}^G] - \frac{1}{c}[\mathfrak{d}^G]^{\cdot} \quad \text{bzw.} \quad [\mathfrak{i}^G] = \mathrm{rot}\,[\mathfrak{h}^G] - \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{d}}^G]. \tag{28}$$

* Man wird dabei $\mathfrak{h} = \mathfrak{b}/\mu$ und $\mathfrak{e} = \mathfrak{d}/\varepsilon$ definieren.

Bei jeder Wahl ist automatisch zwischen $\mathfrak{i}$ und ϱ die Kontinuitätsgleichung erfüllt:

$$\operatorname{div}[\mathfrak{i}^G] = \frac{1}{c}[\varrho]^{\cdot} \quad \text{bzw.} \quad \operatorname{div}[\mathfrak{i}^G] = \frac{1}{c}[\dot{\varrho}], \tag{29}$$

da $\operatorname{div}\operatorname{rot}[\mathfrak{b}^G]$ identisch verschwindet. Das erste Maxwellsche Gleichungssystem im Vakuum

$$\operatorname{rot}\mathfrak{h} - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{d}} = \mathfrak{i}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{d} = \varrho \tag{30}$$

hat also sein Äquivalent bei den beobachtbaren Matrixelementen der Quantenelektrik, indem die Stromkomponenten i und ϱ einfach durch (26) und (28) definiert werden.

Das zweite Maxwellsche Gleichungssystem, welches aus

$$\mathfrak{b} = \operatorname{rot}\mathfrak{a}, \quad \mathfrak{e} = -\operatorname{grad}\varphi - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{a}}$$

folgt, kann jedoch nur in seinem ersten Teil $\mathfrak{b} = \operatorname{rot}\mathfrak{a}$ als Definitionsgleichung (25) für $[\mathfrak{b}]$ aufgefaßt werden. Bildet man dagegen

$$[\mathfrak{e}^G] = \frac{1}{\varepsilon}[\mathfrak{d}^G] \quad \text{und} \quad \frac{1}{c}[\mathfrak{a}]^{\cdot} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{a}}]$$

gemäß (24) und (27) oder (28), so wird im allgemeinen ihre Summe nicht der negative Gradient einer Raumfunktion $[\varphi^G]$ sein. Es könnte also höchstens in besonderen Fällen, bei ganz bestimmten ψ-Funktionen, die Darstellung

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{1}{c}[\mathfrak{a}^G] + [\mathfrak{e}^G] = -\operatorname{grad}[\varphi^G]$$

möglich sein, und es wäre interessant, solche Sonderfälle kennen zu lernen, in denen die Maxwellschen Gleichungen wenigstens statistische Gültigkeit hätten.

Über die Erhöhung der Zündspannung von Neon-Argon-Gemischen durch Bestrahlung.

Von **F. M. Penning** in Eindhoven (Holland.)

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1929).

Aus früheren Messungen des Verfassers hatte sich ergeben, daß bei dem elektrischen Durchschlag von Neon-Argon-Gemischen die Ionisation von Argonatomen durch metastabile Neonatome eine wichtige Rolle spielt. Wenn diese Auffassung richtig ist, muß Bestrahlung eines solchen Gemisches mit Neonlicht die Zündspannung erhöhen. Diese Erscheinung wurde tatsächlich beobachtet und untersucht als Funktion der Argonbeimischung, des Neondrucks, der Beleuchtungsintensität und des Elektrodenabstandes.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* wurde der Einfluß sehr geringer Beimischungen auf die Zündspannung der Edelgase studiert. Dabei zeigte sich, daß z. B. eine Beimischung von 0,001 % Ar die Zündspannung des Neons unter Umständen um 100 Volt erniedrigt. Diese Erscheinung wurde erklärt durch die Annahme, daß metastabile Neonatome die Argonatome ionisierten**. Die Bedingung, daß diese Erniedrigung nur eintritt, wenn $V_{met} > V_i'$ (V_{met} = Anregungsspannung der metastabilen Zustände des Hauptgases, V_i' = Ionisationsspannung der Beimischung), bewährte sich für alle untersuchten Gaskombinationen.

Seitdem wurden noch einige andere Versuche über die Erscheinung ausgeführt. Der erste ergab sich aus folgender Überlegung. Wenn Elektronen sich in einem Edelgas, z. B. in Neon unter dem Einfluß eines schwachen elektrischen Feldes bewegen, wird die Wahrscheinlichkeit der Ionisation kleiner und die Wahrscheinlichkeit der Anregung größer sein, je nachdem das Feld in bezug auf die freie Weglänge schwächer ist. Wenn man also nach dem Verfahren Townsends den Elektronenstrom zwischen zwei ebenen, parallelen Platten bei konstant gehaltenem Feld als Funktion des Elektrodenabstandes mißt, steigt bei einem schwachen Felde der Strom sehr wenig mit dem Elektrodenabstand an; fast alle Elektronen werden dann nämlich die Neonatome anregen und die Ionisation wird sehr gering bleiben. Mischt man nun aber dem Neon eine kleine Menge Argon bei, so werden die metastabilen Neonatome die Argonatome ionisieren, und der Strom wird nun mit zunehmendem Elektrodenabstand stark ansteigen. Die Versuche*** waren mit dieser Auffassung im Einklang.

---

* F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928; Naturwiss. **15**, 818, 1927.

** Inzwischen ist die Ionisation durch metastabile Atome auch optisch studiert, vgl. R. Frerichs, Ann. d. Phys. **85**, 362, 1928.

*** Mitgeteilt in: F. M. Penning und M. C. Teves, Physica **9**, 97, 1929.

Bei einer anderen Reihe von Untersuchungen wurde von der folgenden Überlegung ausgegangen. Ist die Theorie der Ionisation durch metastabile Atome richtig, dann wird die Zündspannung eines Gasgemisches noch niedriger werden, wenn man die Lebensdauer der metastabilen Atome verlängert, dagegen wieder erhöht werden, wenn man diese Lebensdauer verkürzt. Die folgenden Fälle wurden untersucht:

I. Die Lebensdauer wurde verlängert durch Abkühlung* der Entladungsröhre auf — 180° C;

II. Die Lebensdauer wurde verkürzt dadurch, daß man a) dem Gasgemisch eine zweiatomige Substanz zufügt, an welche die metastabilen Atome zwar ihre Energie abgeben, ohne aber die Moleküle zu ionisieren (ausgeführt mit Argon-Quecksilber und Wasserstoff oder Stickstoff), b) ein Neon-Argon-Gemisch mit dem Licht einer Neonsäule bestrahlt.

Die Messungen I und IIa werden an anderer Stelle mitgeteilt werden**. Das Resultat von I war gerade das Gegenteil von dem erwarteten, die Zündspannung wurde nämlich erhöht statt erniedrigt. Aus besonders zu diesem Zweck unternommenen Adsorptionsmessungen zeigte sich aber, daß die geringe Menge Argon (Partialdruck 0,0002 mm) bei dieser niedrigen Temperatur zum größten Teil durch das Eisen der Elektroden absorbiert wurde. Die Messung hat also als Kontrolle keinen Wert. Die Ergebnisse der Messungen IIa waren in Einklang mit der Erwartung. Im folgenden werden wir uns nur mit den Messungen IIb beschäftigen. Tatsächlich wurde die Zündspannung eines Neon-Argon-Gemisches durch Bestrahlung mit Neonlicht erhöht***.

§ 2. Beschreibung des Effektes. Der Effekt ist schematisch in Fig. 1 dargestellt; von den vier 1 *s*-Zuständen sind nur zwei gezeichnet, nämlich der metastabile s_5-Zustand und der instabile s_4-Zustand; die zehn 2 *p*-Zustände sind als einer angegeben. Übergänge, welche unter Ausstrahlung von Licht stattfinden, sind durch ausgezogene, strahlungslose Übergänge durch gestrichelte Linien dargestellt. Ohne Bestrahlung von außen gehen die metastabilen Atome (wenn wir von Zusammenstößen mit den Gefäßwänden absehen) in reinem Neon zugrunde, weil sie über den instabilen s_4-Zustand in den Normalzustand zurückkehren****. Das geschieht aber bei Zimmertemperatur erst nach einer sehr großen Zahl von Zusammenstößen (etwa 10^5). Findet sich Argon in der Röhre vor, so

* Vgl. H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, Proc. Amsterdam **30**, 33, 1927.

** Physica.

*** Das Bestehen dieses Effektes wurde schon früher mitgeteilt, Physica **8**, 137, 1928; Proc. Amsterdam **32**, 341, 1929.

**** H. B. Dorgelo und T. P. K. Washington, a. a. O.

werden die metastabilen Atome zum Teil auch Argonatome ionisieren und dadurch zugrunde gehen. Eine dritte Möglichkeit tritt aber ein, wenn die Röhre mit dem Lichte einer Neonsäule bestrahlt wird. Das Licht gehört zum größten Teil zu Übergängen von den $2p$- in die $1s$-Zustände; durch dieses Licht können also metastabile Neonatome aus dem $1s_5$-Zustand in den $2p$-Zustand gehoben werden. Von diesen $2p$-Zuständen gehen die Atome nun teilweise in den instabilen $1s_4$-Zustand über und aus diesem nach sehr kurzer Zeit in den Grundzustand. Dieser Teil kann keine Argonatome ionisieren, die Zündspannung eines bestrahlten Gasgemisches wird also höher liegen als die Zündspannung eines unbestrahlten.

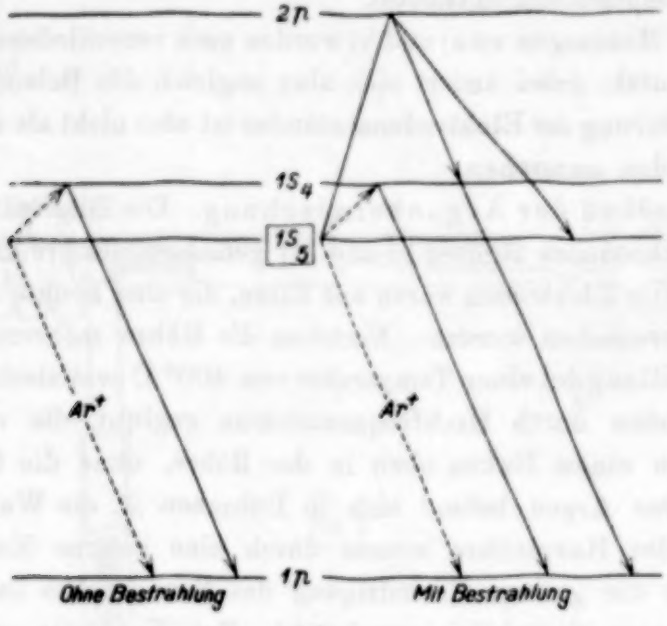


Fig. 1.

Der Betrag dieser Erhöhung hängt von der beigemischten Argonmenge und vom Neondruck ab. Bei größeren Argonbeimischungen wird ein metastabiles Atom schon nach einem kleinen Teil seiner natürlichen Lebensdauer ein Argonatom ionisieren, dadurch wird die Möglichkeit, diesen Vorgang durch Bestrahlung zu verhindern, gering. Der Einfluß der Bestrahlung auf die Zündspannung ist dann also auch klein.

Je nachdem der Neondruck größer wird, nimmt bei einem gleichen Argonprozentsatz die Wahrscheinlichkeit (pro Sekunde) eines Zusammenstoßes zwischen einem angeregten Neonatom und einem Argonatom zu; die Wahrscheinlichkeit des Überganges aus dem $1s_5$- in den $2p$-Zustand bleibt bei gleicher Lichtintensität dieselbe, und es wird also der Einfluß der Beleuchtung abnehmen. Außerdem wird bei steigendem Druck die

Zeit zwischen zwei Zusammenstößen für das Atom vergleichbar mit der natürlichen Lebensdauer des s_4-Zustandes und schließlich größer als diese. Es besteht dann eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem s_4-Zustand durch Stoß in den s_5-Zustand. Durch diese beiden Ursachen wird der Einfluß der Beleuchtung auf die Dauer mit steigendem Druck geringer werden.

Mit Rücksicht auf das Obenstehende war es erwünscht, die Erhöhung der Zündspannung zu messen als Funktion:

a) der Argonbeimischung,

b) des Neondruckes,

c) der Beleuchtungsintensität.

Bei den Messungen zu a) und b) wurden auch verschiedene Elektrodenabstände benutzt; dabei ändert sich aber zugleich die Beleuchtungsintensität; die Änderung des Elektrodenabstandes ist also nicht als die Änderung einer Variablen anzusehen.

§ 3. Einfluß der Argonbeimischung. Die Zündspannung wurde in zwei verschiedenen Röhren (I und II) gemessen. Röhre II ist in Fig. 2 abgebildet. Die Elektroden waren aus Eisen, die eine konnte durch Neigen der Röhre verschoben werden. Nachdem die Röhre mehrere Stunden in vertikaler Stellung bei einer Temperatur von 400° C evakuiert war, wurden beide Elektroden durch Hochfrequenzströme geglüht, die verschiebbare hing dabei an einem Haken oben in der Röhre, ohne die Glaswand zu berühren. Das Argon befand sich in Röhrchen A, die Wand zwischen diesen und der Hauptröhre konnte durch eine eiserne Kugel geöffnet werden. Für die geringe Erniedrigung des Neondruckes in der Hauptröhre wurde eine Korrektion angebracht. Zur Kontrolle war eins der Röhrchen A leer gelassen.

Die Röhre I war im allgemeinen ebenso eingerichtet, die Endplatte des verschiebbaren Teiles bestand aber aus Kupfer; die Elektroden dieser Röhre wurden nicht durch Hochfrequenzströme entgast.

Beide Röhren wurden mit ungefähr 20 mm Ne (mit etwa $^1/_2$% He*) gefüllt. Da die Zündspannung nicht vom Gasdruck, sondern von der Gasdichte abhängt, geben wir hinfort den Gasdruck immer für eine Temperatur von 0° C an; ist dieser Druck p_0 mm, so stellt p_0 auch die Dichte des Gases vor, ausgedrückt durch die Dichte bei 0° C und 1 mm Druck als Einheit. Für beide Röhren war $p_0 = 18{,}4$ mm. Das Gas wurde von den letzten Spuren Verunreinigungen soweit wie möglich

* Das He hat wegen seiner großen Ionisationsspannung auf die hier besprochenen Erscheinungen keinen Einfluß.

gereinigt durch eine mehrere Tage fortgesetzte Glimmentladung von einigen mA.

Um die Entladungsröhre herum befand sich eine aus mehreren Windungen zusammengesetzte Säulenröhre *B* (mit Oxydkathode) zur Bestrahlung der Entladungsröhre (siehe Fig. 2). Bei den Messungen dieses und des folgenden Paragraphen war der Strom durch *B* immer 100 mA.

Die Schaltung für das Messen der Zündspannung war dieselbe wie bei den vorigen Messungen*, ein großer Widerstand war der Röhre vorgeschaltet (z. B. 20 Megohm), die Spannung an der Röhre wurde mit

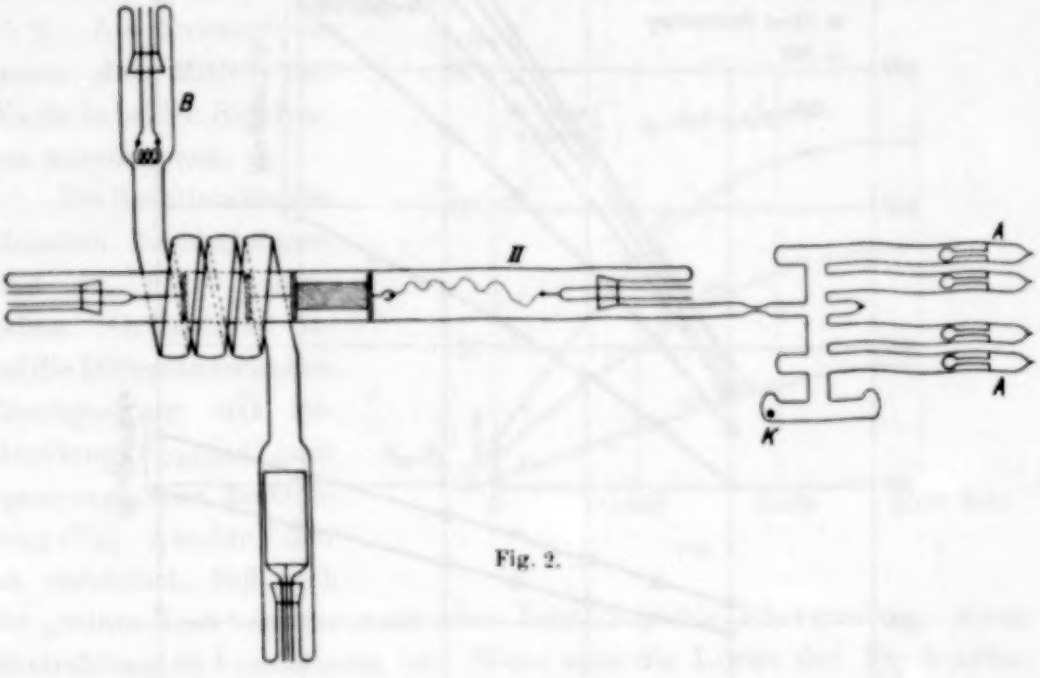


Fig. 2.

einem bis 750 Volt reichenden elektrostatischen Voltmeter bestimmt. Bei der Messung wurde die Potentiometerspannung so lange gesteigert, bis das Voltmeter einen maximalen Spannungswert anzeigte und bei weiterem Steigern der Potentiometerspannung wieder zurückging. Im folgenden wird immer unter Zündspannung diese Maximalspannung verstanden. Oft ist das auch die Spannung, bei welcher der Strommesser (1 Skalenteil etwa 10^{-7} A zum ersten Male einen sichtbaren Ausschlag zeigt. Bei den größeren Elektrodenabständen (> 2 cm) und den kleineren Argonbeimischungen war das aber nicht der Fall. So zeigte sich z. B., daß für einen Elektrodenabstand von 3 cm und eine Gasfüllung von 20 mm Ne + 0,0001% Ar schon bei 450 Volt ein Strom von 10^{-9} A zu

* F. M. Penning, ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928.

konstatieren war, welcher allmählich bis zur Erreichung der Zündspannung (hier 640 Volt) anstieg. Die Ströme sind sicher nicht als Leckströme längs der Innenseite oder der Außenseite der Glaswand zu deuten. Diese Erscheinung, welche unter anderem stark von dem Potential der Außenseite der Glaswand abhängig war, muß noch weiter untersucht werden*. Für die hier beschriebenen Messungen ist sie übrigens nicht sehr wichtig.

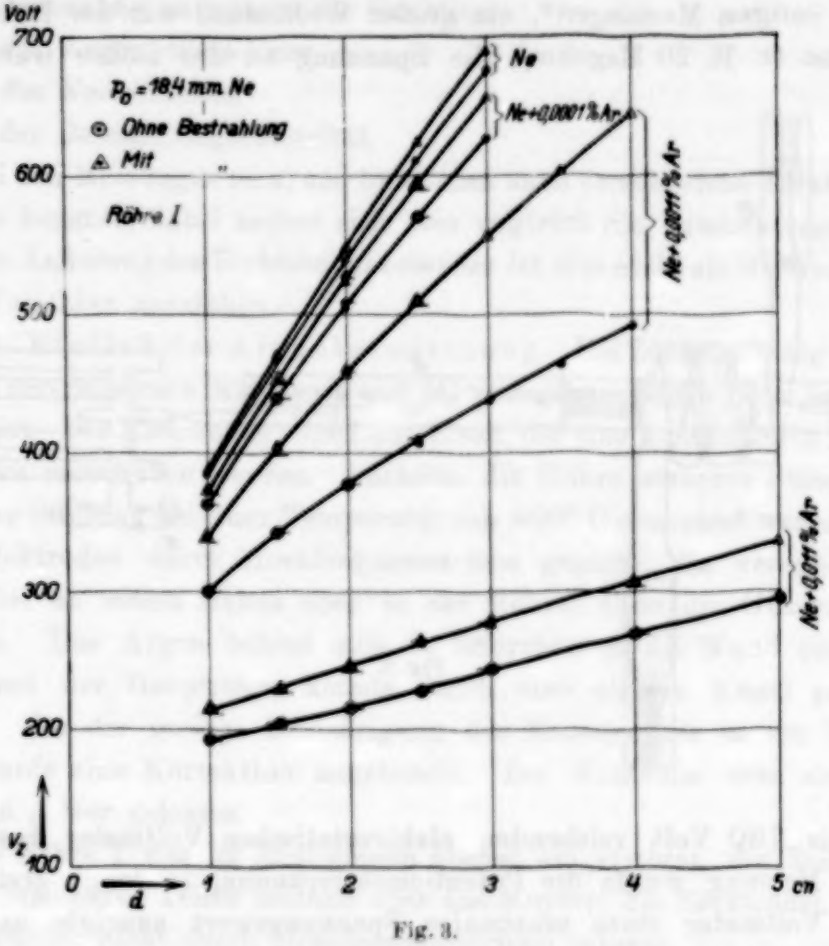


Fig. 3.

Für jeden Wert des Argonprozentsatzes wurde die Zündspannung als Funktion des Elektrodenabstandes gemessen. Bei demselben Elektrodenabstand wurde zuerst einige Male ohne Beleuchtung, dann einige Male mit Beleuchtung und zum Schluß wieder einige Male ohne Beleuchtung gemessen. Die Reihen für ein und dasselbe Gasgemisch wurden, ganz oder zum Teil, „hin und zurück" gemessen. Die Werte für die Messungen „zurück" sind in den Figuren mit einem Querstrich bezeichnet.

* Vgl. Handb. d. Phys., Bd. XIV, S. 365.

Die Resultate waren am regelmäßigsten bei der Röhre I, diese sind in Fig. 3 angegeben (V_z = Zündspannung, d = Elektrodendistanz in Zentimeter). Das Kupfer war dabei Kathode, die Zündspannung mit dem Eisen als Kathode wurde nur selten gemessen, die Differenz war gering (einige Prozent). Bei der Röhre II wurde immer die Zündspannung in beiden Richtungen bestimmt, der Unterschied war hier etwa 10 %, viel größer als bei Röhre I, wiewohl bei der Röhre II beide Elektroden aus Eisen bestanden und auch dieselbe Behandlung durch Hochfrequenzströme usw. erfahren hatten *. Der größte Unterschied, welcher zwischen den beiden Richtungen für die Erhöhung der Zündspannung durch Bestrahlung gefunden wurde, war 15 %. Als Endwert ist immer das Mittel der Werte in beiden Richtungen angenommen.

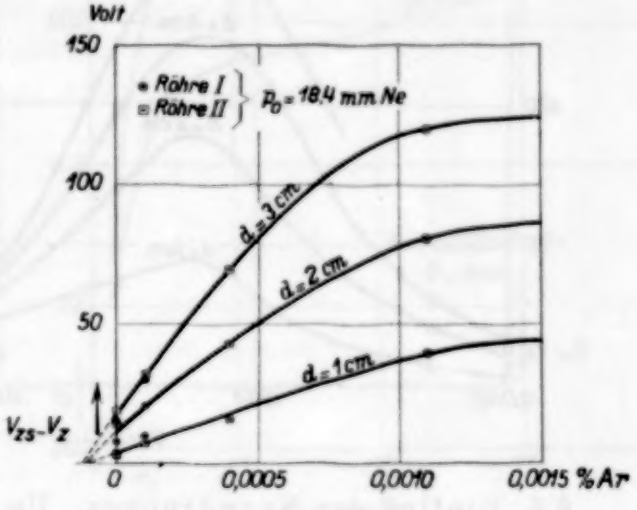


Fig. 4.

Die Resultate für die kleinsten Beimischungen sind in Fig. 4 angegeben. Ordinate ist dabei die Differenz zwischen Zündspannung mit Bestrahlung (V_{ZS}) und Zündspannung ohne Bestrahlung (V_Z). Aus der Figur ist ersichtlich, daß auch für „reines Neon" immer noch eine Erhöhung der Zündspannung durch Bestrahlung zu konstatieren ist. Wenn man die Linien der Fig. 4 extrapoliert, schneiden sie die Abszissenachse bei — 0,0001 %. Wir deuten das auf die Weise, daß auch nach lang fortgesetzter Glimmentladung immer noch eine Verunreinigung, Äquivalent mit 0,0001 % Ar, in der Röhre übrig ist **. Wir haben darum für die Fig. 5 alle Argonbeimischungen um 0,0001 % vermehrt.

---

* B. Frey (Ann. d. Phys. **85**, 381, 1928) hat mit nicht entgasten Elektroden in einem Gefäß mit Kittstellen das Funkenpotential von Stickstoff als Funktion von pd sehr gut reproduzierbar messen können. Er macht dabei die Bemerkung, man würde zu der Frage gedrängt, ob man bei fortschreitender Trocknung und Entgasung der Elektroden noch von einem wohldefinierten Funkenpotential sprechen kann.

** Wenn nicht nur positive Neonionen, sondern auch metastabile Neonatome imstande sind, eine beträchtliche Anzahl von Elektronen aus der Kathode frei zu machen [vgl. M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. (A) **124**, 228, 1929], so würde

Fig. 5 gibt einen Überblick über alle mit Elektrodenabständen von 1, 2, 3 und 4 cm ausgeführten Messungen. Der Argonprozentsatz ist darin logarithmisch aufgetragen. Die Messungen mit den beiden Röhren stimmen untereinander ziemlich gut überein. Man sieht, wie für größere Beimischungen der Effekt sehr klein* wird (vgl. § 2).

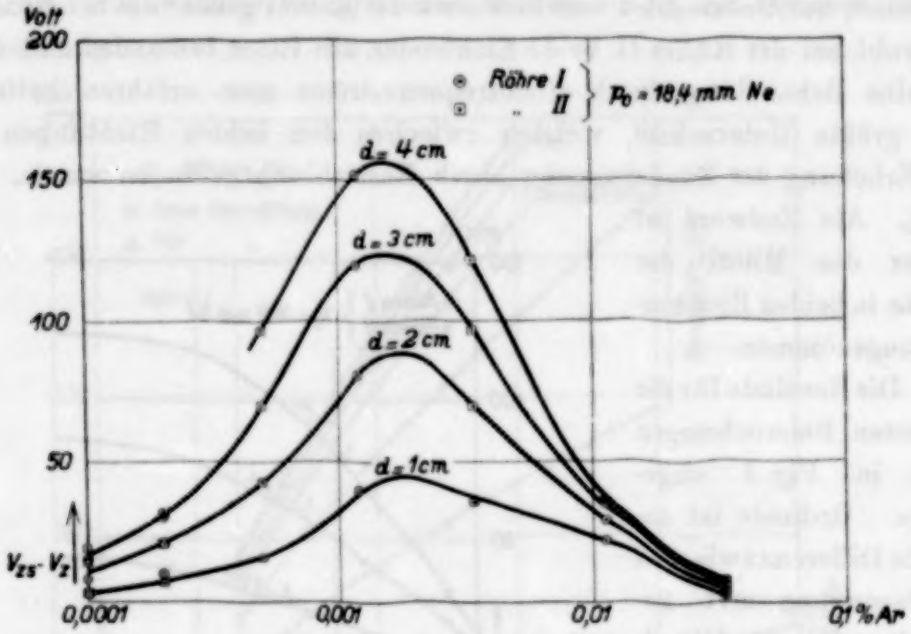


Fig. 5.

§ 4. Einfluß des Neondruckes. Um diesen Einfluß zu studieren, wurde eine Röhre III verwendet, ungefähr eingerichtet wie die Röhre II und auf dieselbe Weise behandelt. Da nur mit einer einzigen Argonbeimischung (0,0009 %) gearbeitet wurde, war nur eine der Seitenröhrchen A (Fig. 2) mit Argon gefüllt; die anderen waren auf der rechten Seite offen, an diese konnten leere Röhren von bekanntem Volumen angeschmolzen werden, um den Druck in der Entladungsröhre zu variieren. Die erste Füllung der Entladungsröhre war 100 mm Ne. Nach der Beimischung des Argons wurde $V_{ZS} - V_Z$ als Funktion des Elektrodenabstandes (meistens „hin und zurück") gemessen, darauf wurde der Druck in der beschriebenen Weise auf 50 mm reduziert. Im ganzen wurde bei vier verschiedenen Drucken gemessen. Bei den hohen Drucken und großen Elektrodenabständen

man auch bei reinem Neon eine Erniedrigung von V_Z durch Bestrahlung erwarten. Allerdings würde dann die Strahlung nur in der Nähe der Kathode effektiv sein. Tatsächlich zeigte sich aber, daß auch die Bestrahlung der Anodenseite des Entladungsraumes die Zündspannung noch erhöhte.

* Die Erniedrigung der Zündspannung des Neons ($p_0 = 19$ mm, $d = 1$ cm) ist ungefähr maximal für 0,2 % Ar (siehe ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928, Fig. 6).

waren die Differenzen zwischen den einzelnen Messungen von V_Z größer als bei den Versuchen des § 3. Um soviel wie möglich reproduzierbare Werte zu bekommen, wurde V_Z immer in regelmäßigen Zwischenräumen (20 Sek.) gemessen, meistens neunmal hintereinander, nämlich zuerst dreimal ohne Bestrahlung, dann dreimal mit Bestrahlung, zuletzt wieder dreimal ohne Bestrahlung. Die sechs Messungen ohne Bestrahlung wurden gemittelt, ebenfalls die drei Messungen mit Bestrahlung. Als Beispiel sind in Fig. 6 die Mittelwerte der verschiedenen Messungen für einen Elektrodenabstand von 3 cm angegeben (die Messungen „zurück" sind wieder mit einem Strich angedeutet). Fig. 7 gibt die sämtlichen Resultate für die Erhöhung der Zündspannung, die Werte von „hin" und „zurück" sind dabei gemittelt. Zur Vergleichung sind hierbei auch noch die Resultate mit den Röhren I und II aufgetragen, wie diese für 0,0009 % Ar aus der Fig. 5 abgelesen wurden. Bei höherem Druck ist der Effekt der Bestrahlung nur gering (vgl. § 2), obwohl die Erniedrigung

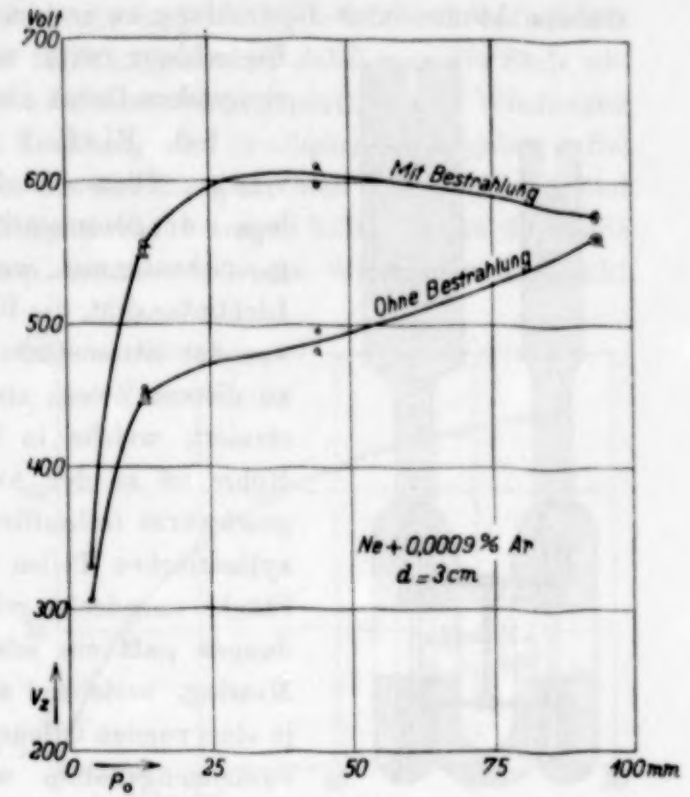


Fig. 6.

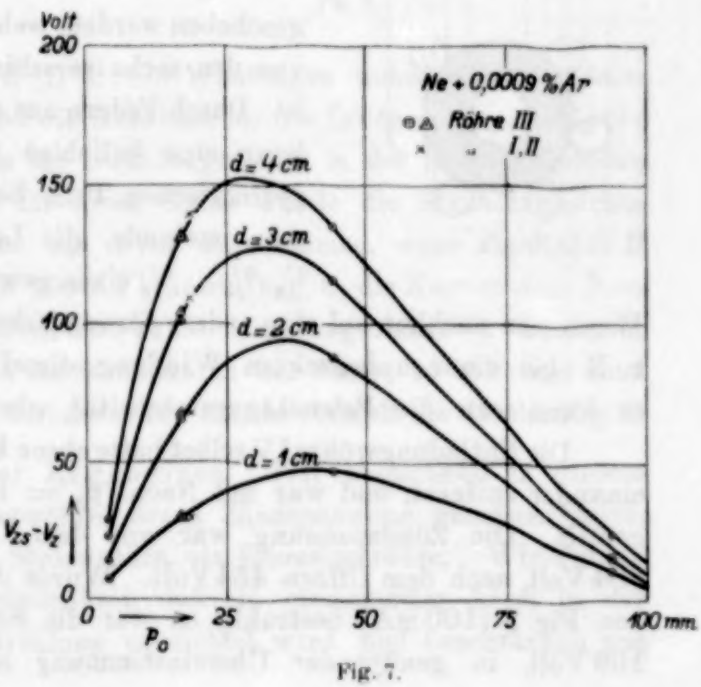


Fig. 7.

der Zündspannung von Ne durch 0,0009 % Ar bei diesem Druck viele hundert Volt beträgt. In Fig. 6 sieht man besonders deutlich, daß es bei steigendem Druck immer schwieriger wird, die Konzentration der metastabilen Atome durch Bestrahlung zu verkleinern; die Zündspannung mit Bestrahlung wird unter Umständen sogar mit steigendem Druck niedriger.

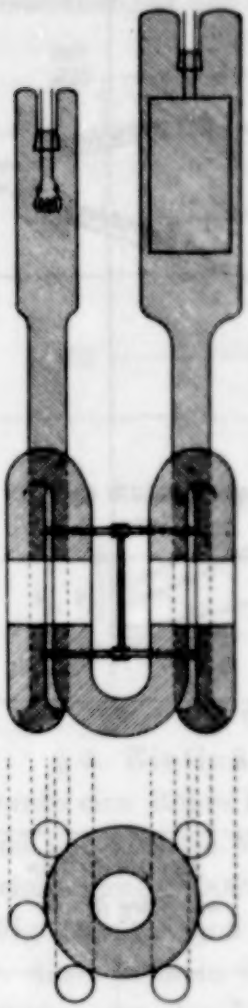


Fig. 8.

§ 5. Einfluß der Beleuchtungsintensität. Diesen Einfluß kann man durch Variierung der Stromstärke in der Säulenröhre *B* nicht genau bestimmen, weil man nicht weiß, wie die Lichtintensität, die Breite der Spektrallinien usw. von der Stromstärke abhängen. Darum wurde zu diesem Zweck eine andere Säulenröhre konstruiert, welche in Fig. 8 dargestellt ist. Die Röhre ist an der Außenseite zum größten Teil geschwärzt (schraffiert gezeichnet), nur von den zylindrischen Teilen der Windungen sind gleiche Stücke unbedeckt gelassen. Zwischen die Windungen paßt ein schwarzgebrannter Halter aus Messing, bestehend aus zwei ebenen Platten mit je einer runden Öffnung, welche durch drei Stangen zusammengehalten werden. Durch die zwei Öffnungen kann die Entladungsröhre (Röhre IV) geschoben werden, welche dann gerade gleich weit von den sechs verschiedenen Windungen entfernt ist. Durch Federn aus schwarzgebranntem Messing kann eine beliebige Anzahl der durchsichtigen zylindrischen Teile bedeckt werden; dadurch ist man imstande, die Leuchtintensität gerade auf $^1/_6$, $^2/_6 \cdots ^6/_6$ eines gewissen Betrages I zu bringen. Wenn man nachher auf eine andere Stromstärke der Säule einstellt, welche z. B. bei einer unbedeckten Windung dieselbe Wirkung ausübt wie I, so kann man die Beleuchtungsintensität wieder bis 6 I variieren usw.

Die Entladungsröhre IV selbst hatte ebene Eisenelektroden, 2,9 cm voneinander entfernt, und war mit Neon ($p_0 = 18{,}9$ mm) und 0,0012 % Ar gefüllt. Die Zündspannung war vor dem Öffnen der Argonkapillare 684 Volt, nach dem Öffnen 454 Volt. Wurde die Röhre mit der Röhre *B* von Fig. 2 (100 mA) bestrahlt, so war die Erhöhung der Zündspannung 109 Volt, in genügender Übereinstimmung mit den Daten der Fig. 5

(aus welcher sich für dieselben Umstände eine Erhöhung von 115 Volt ergibt).

Um eine größere Genauigkeit zu erreichen, fanden die Beobachtungen wieder auf ähnliche Weise statt wie in § 4. V_Z wurde während einiger Zeit in Zwischenräumen von 15 Sek. gemessen; dabei war die Säule abwechselnd an- und abgeschaltet. Zuerst wurde geprüft, ob alle Windungen der Säulenröhre die gleiche Erhöhung der Zündspannung ergaben. Bei einem Strom von 1 Amp. war die Erhöhung für eine Windung im Mittel 59 Volt, die größte Abweichung davon betrug 3 Volt. Wenn die Säule mit einem Strom von 1 Amp. brannte und alle Windungen abgedeckt waren, so war die Zündspannung dieselbe, wie wenn die Säule abgeschaltet war. Die Erwärmung der Säule zeigte sich also ohne Einfluß, sie wurde übrigens auch durch einen kräftigen Luftstrom niedrig gehalten.

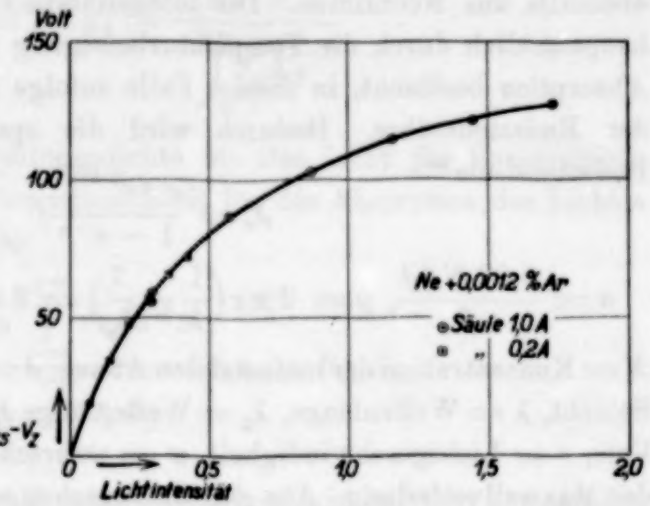


Fig. 9.

Die eigentlichen Beobachtungen fanden mit zwei Strömen statt, nämlich 1000 und 200 mA. Dabei wurde gemessen mit 1, 2 ... 6 Windungen unbedeckt und dann wieder zurück. In Fig. 9 sind die Resultate für die Erhöhung $V_{ZS} - V_Z$ der Zündspannung als Funktion der Strahlungsdichte in der Entladungsröhre aufgetragen. Als Einheit für diese Größe wurde die Strahlungsdichte bei einer Elektrodendistanz von 3 cm angenommen, wenn die Röhre B (Fig. 2) mit einem Strom von 100 mA brannte (Fig. 6; die Kurven $d = 3$ cm in der Fig. 4 und Fig. 5 gehören also zu der Strahlungsdichte 1). Bestimmt man $V_{ZS} - V_Z$ als Funktion der Stromstärke der Säule, so bekommt man eine Kurve, die bei höheren Stromstärken flacher verläuft als die der Fig. 9.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse. Wir bezeichnen in diesem Paragraphen die Entladungsröhre, deren Zündspannung gemessen wird, als Absorptionsröhre, die Säulenröhre als Emissionsröhre. Wir fragen zuerst nach der Wahrscheinlichkeit, daß ein metastabiles Atom in der Absorptionsröhre durch Strahlung vernichtet wird, und beschränken uns

dabei auf den s_5-Zustand. Der s_3-Zustand hat nach Dorgelo* nur eine zehnmal kürzere Lebensdauer und wird also für den beschriebenen Effekt weit weniger in Betracht kommen. Die genannte Wahrscheinlichkeit kann man auf folgende Weise abschätzen. Nach Einstein ist die Wahrscheinlichkeit (pro Sek.) für den Übergang aus einem Zustand 1 (hier also $1s_5$) in einen Zustand n von höherer Energie (hier $2p_{10}$ usw.) unter dem Einfluß einer Strahlungsdichte ϱ_ν von der Frequenz ν gegeben durch

$$B_{12}\varrho_\nu.$$

Bestrahlt man mit kontinuierlichem Lichte, so kann in diesem Ausdruck ϱ_ν konstant gesetzt werden. Das Emissionsspektrum besteht hier aber ebenfalls aus Neonlinien. Die Intensitätsverteilung in einer Linie wird hauptsächlich durch die Temperaturbewegung der Atome und durch die Absorption bestimmt, in diesem Falle zufolge der metastabilen Atome in der Emissionsröhre. Dadurch wird die spektrale Verteilung in der Emissionslinie**:

$$J_e = \frac{e^{-a\,e^{-y^2/\beta^2}}}{1-e^{-a}},$$

$$a = \frac{0{,}09\,N f d}{\beta},\quad y = 2\pi c\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right) = 2\pi(\nu-\nu_0),\quad \beta = \frac{2\pi w}{\lambda_0},$$

N = Konzentration der metastabilen Atome, d = Dicke der absorbierenden Schicht, λ = Wellenlänge, λ_0 = Wellenlänge in der Mitte der Emissionslinie, c = Lichtgeschwindigkeit, w = wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Maxwellverteilung. Aus den Untersuchungen von Kopfermann und Ladenburg*** kann man die Größe von N und f abschätzen, für die hier gebrauchte Röhre ($p = 10$ mm) wird N ungefähr 10^{13}, während f für die in Betracht kommenden Linien ungefähr 0,12 ist. d wurde gleich 0,5 angenommen (die Emissionsröhre war ungefähr 1 cm weit) und die Temperatur als 100° C. Mit diesen Daten wurde die Intensität J_e der Emissionslinie als Funktion von y berechnet.

Für die Absorptionslinie braucht nur die Dopplerverbreiterung**** (bei Zimmertemperatur) in Rechnung gesetzt zu werden, die Intensitätsverteilung wird also bestimmt durch

$$J_a = e^{-y^2/\beta^2},$$

---

* H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925.

** Siehe W. de Groot, ZS. f. Phys. **55**, 52, 1929; H. C. Burger und C. H. v. Cittert, ZS f. Phys. **51**, 638, 1929.

*** H. Kopfermann und R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 26 und 51, 1929.

**** Die Translationsenergie, welche ein Neonatom während der Anregung von dem Elektron bekommt, ist klein gegenüber der Temperaturenergie, welche das Atom schon hat.

wo β zufolge der anderen Temperatur einen kleineren Wert hat als bei J_e.

B_{12} ist nicht von ν oder y $(= 2\pi(\nu - \nu_0))$ abhängig, ϱ_ν $(= 2\pi\varrho_y)$ dagegen wohl. Ein Teil:

$$\frac{J_a\,dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} J_a\,dy},$$

der Atome im s_5-Zustand kann Licht mit y zwischen y und $y + dy$ absorbieren. Für dies Licht ist die Strahlungsdichte

$$\varrho_\nu = 2\pi\varrho_y = \frac{2\pi J_e S_{n1}}{\int_{-\infty}^{+\infty} J_e\,dy},$$

wenn S_{n1} die gesamte Strahlungsdichte für das Licht der Spektrallinie darstellt. Die gesamte Wahrscheinlichkeit für die Absorption des Lichtes einer Spektrallinie wird also

$$\frac{2\pi B_{1n} S_{n1} \int_{-\infty}^{+\infty} J_e J_a\,dy}{\int_{-\infty}^{+\infty} J_e\,dy \int_{-\infty}^{+\infty} J_a\,dy} = C_{n1} B_{1n} S_{n1},$$

wobei C_{n1} für jede Linie eine Konstante ist. Für alle in Betracht kommenden Linien zusammen wird die Wahrscheinlichkeit

$$\Sigma\, C_{n1} B_{1n} S_{n1}.$$

Für die Vernichtung der s_5-Zustände, womit wir uns hier beschäftigen, kommen, wie aus Fig. 10 ersichtlich ist, 7 Übergänge in Betracht, nämlich nach p_2, p_4, p_5, p_6, p_7, p_8 und p_{10}. Die Resonanzlinie des s_5-Zustandes $(s_5 - p_9)$ lassen wir außer Ansatz, weil die Atome aus dem p_9-Zustand (abgesehen von Zusammenstößen) wieder nur in den s_5-Zustand zurückfallen.

Da es sich hier nur um eine rohe Abschätzung handelt, nehmen wir die Größe C für alle Linien gleich an, und haben dann noch zu bestimmen

$$\Sigma\, B_{1n} S_{n1}.$$

Wenn wir die geometrischen Abmessungen der beiden Röhren, den Energieverbrauch in der Emissionsröhre, die Messungen von Dorgelo über den Nutzeffekt der Neonsäule* und das Intensitätsverhältnis der dabei auf-

* H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

tretenden Linien* berücksichtigen, können wir für jede der sieben Linien eine Abschätzung bezüglich S vornehmen. Weiter gilt für B_{1n}:

$$B_{1n} = \frac{g_n}{g_1} \frac{\lambda^2_{n1}}{8\pi h} A_{n1},$$

wo g_n das statistische Gewicht des Zustandes n ist (siehe Fig. 10), h die Plancksche Konstante, A_{n_1} die Wahrscheinlichkeit für den spontanen Übergang aus dem Zustand n in den Zustand 1. Dadurch wird

$$\sum B_{1n} S_{n1} = \frac{1}{8\pi h} \sum \frac{g_n}{g_1} \lambda^3_{n1} A_{n1} S_{n1}.$$

Über die Größe der A liegt eine Schätzung von Kopfermann und Ladenburg** vor.

Berechnet man auf diese Weise die gesamte Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem s_5-Zustand durch Strahlung in einen $2p$-Zustand, so findet man für einen Elektrodenabstand von 3 cm und einen Säulenstrom von 100 mA bei den Röhren I, II und III:

$$3 \cdot 10^4.$$

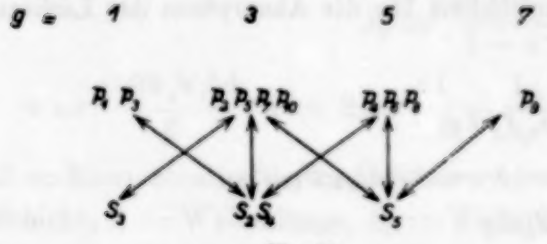


Fig. 10.

Diese Zahl ist tatsächlich von der Größenordnung, welche man nach den Experimenten erwarten würde. Bei $d = 3$ cm und $p_0 = 18{,}4$ mm ist z. B. in Fig. 5 der Effekt maximal für eine Beimischung von 0,0015% Ar. Aus den Messungen von Dorgelo und Washington*** kann man ableiten, daß die Wahrscheinlichkeit der Vernichtung durch Zusammenstoß mit einem Neonatom in einem Zeitintervall dt bei diesem Druck ungefähr $1{,}5 \cdot 10^8\, dt$ ist. Die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß mit einem Argonatom ist für diesen Fall $2 \cdot 10^3\, dt$, die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem s_5-Zustand in einen höheren Zustand nach dem Obengesagten $3 \cdot 10^4\, dt$. Die Zahlenwerte lassen hier also einen großen Einfluß der Bestrahlung erwarten, und selbst einen noch größeren als festgestellt wurde. In Wirklichkeit ist die Wahrscheinlichkeit der endgültigen Vernichtung eines metastabilen Zustandes aber geringer als $3 \cdot 10^4$, weil die Atome aus den $2p$-Zuständen ungefähr zur Hälfte wieder in den s_5-Zustand zurückfallen. Außerdem besteht bei höherem Druck eine gewisse

* H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
** a. a. O.
*** a. a. O.

Wahrscheinlichkeit für einen Übergang durch Stoß aus dem s_4 in den s_5-Zustand (vgl. § 2)*.

Wenn man genau ausrechnen will, welcher Teil der metastabilen Atome in den beiden Fällen (mit und ohne Beleuchtung) die Ionisation eines Argonatoms veranlaßt, so muß man außer der oben abgeschätzten Wahrscheinlichkeit eines Übergangs durch Bestrahlung die folgenden Größen kennen:

1. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den $1p$-, $1s$- und $2p$-Zuständen (in Abhängigkeit vom Druck und von der Beleuchtungsintensität);

2. die Wahrscheinlichkeit der Ionisierung eines Argonatoms beim Zusammenstoß mit einem angeregten Neonatom;

3. das Verhältnis zwischen der Anzahl der verschiedenen Anregungen durch Elektronenstoß (in Abhängigkeit von Feldstärke dividiert durch Druck, also von der Argonbeimischung, dem Elektrodenabstand und dem Druck).

Weiter sollte dann aus den genannten Größen noch die Erhöhung der Zündspannung berechnet werden. Unsere Kenntnis von diesen in Betracht kommenden Größen ist noch zu dürftig, um diese Berechnung durchführen zu können.

In einem besonderen Fall sind die Verhältnisse jedoch beträchtlich einfacher. Wir können mit ein und derselben Röhre, die stets unter demselben Neondruck gefüllt ist, zwei Reihen Messungen machen, nämlich eine, wobei die Lichtintensität variiert wird und die Beimischung dieselbe bleibt, und eine, wobei die Lichtintensität dieselbe ist und die Beimischung variiert wird. Aus diesen beiden Reihen sucht man nun Paare von Messungen mit gleicher Zündspannung aus. Da bei kleinen Beimischungen die direkte Ionisation von Argonatomen durch Elektronen außer Betracht gelassen werden kann, ist das Verhalten der Elektronen in den beiden Fällen bei gleicher Zündspannung auch genau dasselbe. Man kann dann leicht ableiten, daß in beiden Fällen der Teil der metastabilen Atome, welcher Argonatome ionisiert, der gleiche sein muß. In diesem Falle wird also die

---

* Argonatome können auch noch durch die Resonanzstrahlung des Neons ($1p - 1s_4$ und $1p - 1s_2$) ionisiert werden. Obgleich in gewissen Fällen die Wahrscheinlichkeit für ähnliche Vorgänge groß zu sein scheint (vgl. H. B. Dorgelo und J. H. Abbink, ZS. f. Phys. **41**, 753, 1928; J. H. Abbink und H. B. Dorgelo, ebenda **47**, 221, 1928) und die Absorption und Reemission der Resonanzstrahlung bei höherem Druck in Neon wahrscheinlich sehr beträchtlich ist (vgl. H. Kopfermann und R. Ladenburg, a. a. O.), wird dieser Effekt in unserem Fall bei den sehr geringen Argonbeimischungen wohl kaum eine Rolle spielen.

Vergleichung zwischen Theorie und Experiment beträchtlich einfacher. Wir hoffen auf diesen Punkt später zurückzukommen.

§ 7. Schlußbemerkungen. Von verschiedenen Autoren ist eine Erniedrigung der Zündspannung in Neonröhren unter dem Einfluß von Licht festgestellt worden*. Es handelt sich hier um eine Wirkung des Lichtes auf die Kathode der Entladungsröhre. Bei den oben beschriebenen Messungen trat dieser Effekt nicht auf. So hatte z. B. bei Röhre IV eine Glühlampe von 150 Watt, in unmittelbarer Nähe aufgestellt, keinen Einfluß auf die Zündspannung.

Schließlich sei noch bemerkt, daß der oben beschriebene Effekt ein sehr empfindliches Kriterium für die Reinheit des Neongases ergibt, falls der Druck nicht zu hoch und die Verunreinigung nicht zu groß ist. Eine größere Verunreinigung ist aber auch auf andere Weise leicht zu erkennen.

Herrn J. F. H. Kok danke ich für seine Hilfe bei diesen Versuchen.

Eindhoven. Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 15. Juli 1929.

* U. A. Oschwald und A. G. Tarrant, Proc. Phys. Soc. **36**, 241, 1924; O. v. Bayer und P. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 46, 1924; A. Lambertz, Phys. ZS. **26**, 254, 1925 usw.

Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung.

Von **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929.)

1. Es wird gezeigt, daß eine dauernde Abkühlung eines fluoreszierenden Gases infolge „antistokesscher" Fluoreszenzemission in keinem Widerspruch zum zweiten Hauptsatz steht. 2. Es werden Versuche beschrieben, mit deren Hilfe die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für Gase (J_2-Dampf) sowie die verschiedene Wirkung von Stößen auf Lumineszenz- und Temperaturstrahlung leicht einem größeren Auditorium demonstriert werden kann. Die Modifizierbarkeit der Lichtemission durch Stöße zweiter Art wird als wichtigstes Unterscheidungsmerkmal für die Lumineszenz im Gegensatz zum Temperaturleuchten gekennzeichnet.

1. Über einen angeblichen Widerspruch zwischen antistokesscher Fluoreszenz und dem zweiten Hauptsatz. In Band 23 des Handbuches der Experimentalphysik finden sich in dem von Lenard, Schmidt und Tomaschek bearbeiteten Artikel über Phophoreszenz und Fluoreszenz auf S. 946 die Sätze: „Die Überschreitungen der Stokesschen Regel sind bei der Resonanzstrahlung, wo die Emission aus Linien besteht, und besonders bei der Linienresonanz von wesentlicherer Bedeutung als bei Bandenemissionen wie etwa beim *d*-Leuchten der Phosphore. Denn die Emission kürzerwelligen Lichtes als das erregende, ohne gleichzeitige Emission längerwelligen Lichtes, würde Ökonomiekoeffizienten über Eins ergeben, wenn Lichtquant für Lichtquant verarbeitet wird, wie es für die Phosphore geschlossen wurde. Es würde dann die über die Ökonomie Eins gehende Ausstrahlung fortdauernd der Wärmeenergie entnommen werden; dies aber widerspräche dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie."

Da, wie ich mich verschiedentlich überzeugt habe, diese Meinung auch anderweitig geteilt wird, sei im folgenden etwas näher auf den angeblichen Widerspruch eingegangen; was die genannten Autoren betrifft, so glauben sie ihm durch die folgende Überlegung ausweichen zu können: es sei die Mitwirkung der Wärmeenergie wohl so zu verstehen, daß Fehlbeträge von absorbierter Lichtenergie bis zur Höhe des emittierten Lichtsquants zwar aus dem Wärmevorrat geliefert, nachher aber durch weitere Absorption erregenden Lichtes wieder ersetzt werde.

Ein Beispiel, bei dem dieser Ausweg aus dem Dilemma sicher nicht gangbar ist, läßt sich sehr leicht konstruieren, und zwar nicht nur als Gedankenexperiment, sondern als prinzipiell realisierbarer Versuch: Natriumdampf in einer „Resonanzlampe" I werde durch Einstrahlung von Licht, das ausschließlich die D_1-Linie (5896 Å, $1\,^2S_{1/2} \rightarrow 2\,^2P_{1/2}$) enthält, zur Resonanzemission angeregt; der Dampfdruck sei so niedrig gewählt, daß — was mit beliebiger Annäherung erreicht werden kann — alles absorbierte Licht reemittiert werde; d. h. auslöschende Stöße zweiter Art sollen praktisch nicht vorkommen; dagegen sei der Dampfdruck doch noch so groß, daß infolge der durch Resonanzeffekte über relativ weite Abstände reichenden Wechselwirkung eine merkliche Anzahl von primär angeregten $2\,^2P_{1/2}$-Atomen in den $2\,^2P_{3/2}$-Zustand versetzt werden (was nur auf Kosten der Wärmeenergie geschehen kann) und dann die D_2-Linie (5890 Å, $2\,^2P_{3/2} \rightarrow 1\,^2S_{1/2}$) emittieren. Daß unter solchen Bedingungen die Zahl der auslöschenden Stöße nicht absolut gleich Null sein kann, sei zugegeben, es genügt vollkommen, daß sie in keiner quantitativen Beziehung zur Zahl der Überführungen $2P_{1/2} \rightarrow 2P_{3/2}$ steht, daß sie im Verhältnis zu dieser beliebig verkleinert werden kann und also sicher nicht jene Prozesse als Kompensation für diese anzusehen sind. Der Na-Dampf befinde sich in einer durchsichtigen, aber nicht wärmeleitenden Hülle (etwa einem Dewargefäß), so daß seine Temperatur sich nur durch Strahlung ändern kann. Ein Teil des von der Resonanzlampe emittierten Fluoreszenzlichtes werde in einem zweiten mit Na-Dampf beschickten Rohr II wieder absorbiert, in dem aber durch hinreichenden N_2-Zusatz die Fluoreszenzfähigkeit vollkommen unterdrückt ist, so daß die gesamte absorbierte Strahlung in Wärme verwandelt wird. Dabei kann die Temperatur des Dampfes in II von vornherein höher sein als die Temperatur des Dampfes in I: dann wird der kältere Dampf durch Ausstrahlung sich weiter abkühlen und der wärmere Dampf sich durch Absorption der vom anderen ausgestrahlten Energie weiter erwärmen. Daß dieser Prozeß nicht unbegrenzt weitergehen kann, sondern schließlich durch Absorption der von II ausgehenden ultraroten Strahlung auch dem Dampf in I wieder Energie zurückgegeben werden muß, hat mit der zur Diskussion stehenden Frage nichts zu tun. Über eine gewisse Zeit hin wird jedenfalls der Vorgang in der angegebenen Weise verlaufen, und der prinzipielle Lenardsche Einwand kann durch die von ihm vorgeschlagene Erklärung nicht beseitigt werden.

Tatsächlich ist aber, wie man ohne weiteres einsehen kann, eine derartige Erklärung gar nicht nötig, bei der antistokesschen Fluoreszenz

ist ein Widerspruch gegen den zweiten Hauptsatz in keiner Weise vorhanden. Denn aus diesem folgt nur, daß in einem geschlossenen System nicht ohne sonstige Kompensation Wärme von einer Stelle höherer zu einer Stelle niederer Temperatur fließen kann, oder daß man nicht unter Arbeitsgewinnung einem System dauernd Wärme entziehen kann. Das Charakteristische an allen Lumineszenzphänomenen ist jedoch, daß, solange man nur den lumineszierenden Körper und allenfalls einen von ihm bestrahlten Empfänger berücksichtigt, es sich nie um ein geschlossenes System handelt, sondern daß stets noch eine äußere Energiequelle als Lumineszenzerreger vorhanden sein muß — im Falle der Photolumineszenz die primäre Lichtquelle, sonst eventuell eine elektrische Entladung, ein chemischer Prozeß usw. Daß aber, wenn dauernd von außen Arbeit zugeführt wird, ein Teil des Systems sich abkühlen, der andere sich erwärmen kann, ist bekanntlich durchaus im Einklang mit der Thermodynamik, jede Kältemaschine ist dafür ein Beispiel; die einfachste Analogie bietet vielleicht der Peltiereffekt, bei dem, sobald ein von außen unterhaltener elektrischer Strom die aus zwei verschiedenen Metallen bestehende Drahtleitung durchfließt, die eine Lötstelle sich abkühlt, die andere sich erwärmt, bis auch hier wieder (durch Wärmeleitung) ein Gleichgewichtszustand sich ausbildet.

Sobald man im Falle der fluoreszierenden Gase die primäre Lichtquelle in das System einbezieht und das Ganze in eine spiegelnde Hülle einschließt, wächst selbstverständlich gemäß dem zweiten Hauptsatz die Entropie des nunmehr geschlossenen Systems beständig, solange das Wärmegleichgewicht nicht erreicht ist.

Umgekehrt kann man, wenn keine äußere Energiequelle, damit aber auch keine Lumineszenzstrahlung vorhanden ist, keinen dem obigen analogen Fall konstruieren, in dem eine kältere Dampfwolke auch nur vorübergehend durch Strahlung auf eine wärmere mehr Energie überträgt, als sie von ihr empfängt. Denn unter diesen Bedingungen ist das Verhältnis zwischen Emission und Absorption für beide durch das Kirchhoffsche Gesetz streng festgelegt; es kann nicht vorkommen, daß etwa in dem einen Gas die zugestrahlte Wellenlänge wohl absorbiert, die entsprechende Emission aber durch Stöße zweiter Art unterdrückt wird. Ein außerordentlich einfaches und in einem großen Hörsaal leicht demonstrierbares Beispiel hierfür soll im folgenden beschrieben werden.

2. Demonstrationsversuch über den Unterschied zwischen Lumineszenz- und Temperaturstrahlung. Die durch weißes Licht

in J_2-Dampf von Zimmertemperatur angeregte grüne Fluoreszenz kann bekanntlich durch Zusatz von Helium in ein gelbliches Leuchten überführt, durch Zusatz von Luft ganz ausgelöscht werden; in beiden Fällen handelt es sich um die Wirkung von Stößen zweiter Art, die entweder (Auslöschung) den durch Einstrahlung angeregten J_2-Molekülen ihre Anregungsenergie ganz entziehen oder (Farbumschlag) nur ihre Kernschwingungs- und Rotationsenergie vor dem Emissionsakt mehr oder weniger stark vermindern. Fig. 1 zeigt untereinander die Spektra des mit dem Licht eines Kohlebogens angeregten J_2-Dampfes im Vakuum (*a*) und mit Zusatz

Fig. 1.

von 25 mm He (*b*): man erkennt, wie im zweiten Fall die Intensitätsverteilung sich beträchtlich nach dem Gebiet größerer Wellenlängen verschoben hat.

Die Joddampfbanden können aber, wie Wood* gezeigt hat, sehr leicht auch rein thermisch angeregt werden, es genügt, den J_2-Dampf in einem Quarzrohr mit einem Bunsenbrenner auf etwa 800 bis 1000° zu erhitzen. Daß dabei tatsächlich die typischen J_2-Banden in Emission auftreten, hat bereits Wood durch Spektralaufnahmen nachgewiesen. Im übrigen würde auch, wenn das Emissionsspektrum unter diesen Umständen teilweise aus strukturlosen Banden bestände, die von einer Wiedervereinigung irgendwelcher angeregten J-Atome herrührten, das Phänomen unbedingt als Temperaturleuchten und nicht als Chemilumineszenz zu bezeichnen sein, da die vorangehenden Dissoziationsprozesse dann ihrerseits durch die Wärmeenergie ausgelöst sein müßten und es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt**.

Fig. 2a zeigt das von erhitztem J_2-Dampf im Vakuum ausgesandte Bandenspektrum: die Intensitätsverteilung ist merklich verschieden von der in Fig. 1a, das Maximum mehr nach Rot verschoben. Um in beiden Fällen ungefähr die gleiche Intensitätsverteilung zu erhalten, müßte für

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **12**, 329, 1906.

** Vgl. hierzu J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 299. Berlin, J. Springer, 1926.

die thermische Emission der Dampf auf die Temperatur der für die Lumineszenzerregung verwandten Lichtquelle (des Bogenkraters) erhöht werden (sofern das ohne vollständige Dissoziation der Moleküle möglich wäre); auch dann wären die beiden Spektren nicht ganz identisch, da außer der Boltzmannschen Verteilung für die Besetzungszahlen der einzelnen angeregten Zustände im Temperaturspektrum nur deren statistische Gewichte, im Lumineszenzspektrum dagegen die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Normalzustand bei Zimmertemperatur maßgebend sind. Der Zusatz eines Fremdgases wirkt auf das Lumineszenzspektrum im wesentlichen ebenso wie eine Herabsetzung der Temperatur der primären Lichtquelle, indem die Zahl der für die Emission zur Verfügung stehenden Moleküle in hohen Anregungszuständen vermindert wird. Ein gleichartiger Einfluß auf das Temperaturleuchten existiert nicht, und gerade dieser Umstand ist besonders kennzeichnend. Es kommen selbstverständlich auch hier, etwa bei Zumischung von Luft, auslöschende Zusammenstöße zweiter Art zwischen angeregten J_2-Molekülen und O_2-Molekülen so gut vor wie im Falle der Lumineszenz*, aber gemäß der Überlegung von Klein und Rosseland müssen genau ebenso häufig normale J_2-Moleküle durch Zusammenstöße erster Art mit O_2-Molekülen in angeregte Zustände versetzt werden**. Nur wenn durch die Stöße zweiter Art irreversible chemische Prozesse eingeleitet würden, es sich also um keinen Gleichgewichtszustand handelte, wäre dem nicht so. Im übrigen kann nur dadurch, daß das Fremdgas auf das Absorptionsspektrum einen Einfluß ausübt, etwa die einzelnen Linien verbreitert, auch das Emissionsspektrum entsprechend verändert werden, eine Wirkung, die aber bei den hier benutzten Versuchsbedingungen nicht zur Beobachtung gelangt. So erscheint das Spektrum *b* der Fig. 2, das genau ebenso wie das Spektrum *a*, nur unter Zusatz von 50 mm Luft zum Joddampf erhalten wurde, mit diesem vollkommen identisch.

Um Spektra mit so deutlicher Bandenstruktur zu gewinnen wie in Fig. 2, muß der J_2-Dampfdruck in der Quarzkugel relativ niedrig gehalten

---

* Ganz identisch braucht allerdings die Zahl der auslöschenden Stöße in beiden Fällen nicht zu sein, da die Ausbeute sehr wahrscheinlich eine Funktion der relativen Geschwindigkeiten, d. h. der Temperatur, sein dürfte.

** Genau genommen ist ein solcher wirklicher Gleichgewichtszustand natürlich nur realisiert, wenn nicht dauernd durch Strahlung nach außen Energie verlorengeht, die durch Heizung wieder ersetzt werden muß, so daß also offenbar die Stöße erster Art zahlreicher sein müssen als die Stöße zweiter Art; doch kann diese Differenz durch Verringerung der freien Oberfläche im Verhältnis zum Volumen prinzipiell beliebig klein gemacht werden.

werden — sie muß in der Durchsicht nur leicht violett gefärbt erscheinen; dann sind nur die intensivsten, nahe den Bandenkanten gelegenen Absorptions- bzw. Emissionslinien „schwarz", in den zwischenliegenden Spektralgebieten läßt der Dampf das Licht noch durch. Erhöht man den

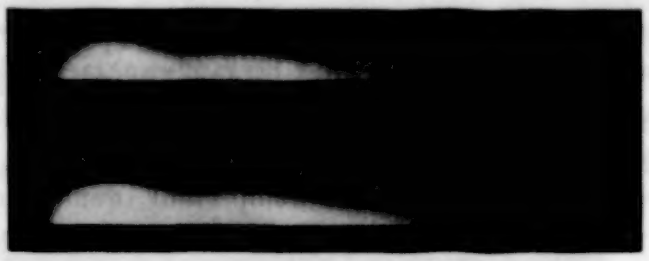


Fig. 2.

Dampfdruck, so füllen sich auch diese Strecken immer dichter mit Absorptionslinien, das Emissionspektrum wird praktisch kontinuierlich (Fig. 3a) und annähernd identisch mit dem eines schwarzen (grauen) Körpers von gleicher Temperatur; in Fig. 3b ist zum Vergleich das Emissionsspektrum eines in derselben Bunsenflamme erhitzten schwarz oxydierten

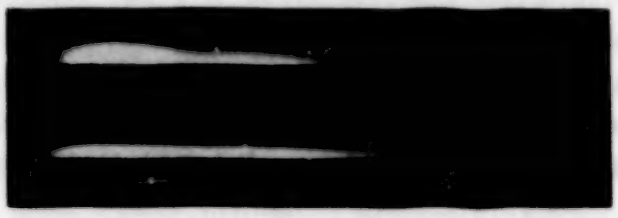


Fig. 3.

Metallbleches mit abgebildet. Diese Übereinstimmung ist natürlich insofern zufällig, als die Absorptionsbanden des J_2 gerade in dem Gebiet (von Blaugrün bis Rot) liegen, in dem bei der Beobachtungstemperatur die photographisch wirksamen Teile des vom schwarzen Körper emittierten Spektrums merkliche Intensität besitzen; würde man statt des Joddampfes Schwefeldampf verwenden, der im Prinzip die gleichen Erscheinungen zeigt*, dessen Absorptions- und Emissionsbanden aber von Blau nach Ultraviolett sich erstrecken, so würde die entsprechende thermische Emission im rotgelben Teil des Spektrums eine Lücke aufweisen.

Zu Demonstrationszwecken hat sich folgende Anordnung als sehr brauchbar erwiesen: man verwendet Quarzkugeln von etwa 25 mm Durch-

* B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 118, 1922.

messer mit einem etwa 10 cm langen Ansatzrohr, das etwas metallisches Jod enthält; eine der Kugeln ist hoch evakuiert, die zweite enthält 20 mm He, die dritte 50 mm Luft: die erste zeigt bei Einstrahlung von weißem Licht helle grüne, die zweite fast ebenso kräftige gelbe, die dritte überhaupt keine merkliche Fluoreszenz. Erhitzt man dagegen die Kugeln mit Bunsenbrennern, wobei man durch gleichzeitige Erwärmung der Ansatzrohre mit einer zweiten Flamme für hinreichenden Dampfdruck sorgt, so leuchten sie alle drei gleichmäßig hell mit rötlichgelbem Licht, so intensiv, daß man es leicht in einem unverdunkelten großen Raum wahrnehmen kann. Um zu beweisen, daß es sich dabei wirklich um eine aus dem Dampf stammende Emission und nicht um ein Glühen der Quarzhülle handelt, erhitzt man eine der Kugeln so lange, bis alles J_2 in das kalt gehaltene Ansatzrohr überdestilliert ist; dann emittiert der im ganzen sichtbaren Gebiet praktisch absorptionsfreie Quarz selbst fast gar kein sichtbares Licht, nur einzelne Einschlüsse im Quarzglas heben sich als helle Punkte ab. Vorteilhaft bringt man außen an einer Stelle der Kugel einen kleinen schwarzen Fleck an (z. B. etwas schwarz oxydierte Kupferfolie, die mit einem Tröpfchen Natronwasserglas befestigt wird), der dann in heller Gelbglut erscheint (Fig. 4a; der schwarze Fleck ist durch einen Pfeil markiert). Erwärmt man nun langsam das Ansatzrohr, so fängt die

c b a

Fig. 4.

ganze Kugel gleichmäßig zu leuchten an (Fig. 4b), bis schließlich der schwarze Fleck auf dem ebenso hellen Hintergrund vollkommen verschwindet (Fig. 4c). Verbindet man hiermit noch eine ohne große Schwierigkeit zu bewerkstelligende objektive Projektion des Absorptionsspektrums, das J_2-Dampf mit wachsendem Druck zeigt: von schmalen Bandenkanten bis zur vollständigen Auslöschung des Spektrums von Rot zum Blau, so erhält man die wohl beste mögliche Demonstration für die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes.

Da überdies dieser Versuch ganz ebensogut mit der luftleeren oder der Luft enthaltenden Kugel durchgeführt werden kann, so ist gleich-

zeitig die verschiedenartige Wirkung von Stößen auf Temperatur- und Lumineszenzleuchten nachgewiesen. Man kann geradezu die Möglichkeit der Auslöschung durch Stöße zweiter Art als ein unverkennbares Charakteristikum der Lumineszenz bezeichnen; gerade das Fehlen der entsprechenden im umgekehrten Sinne verlaufenden Stöße erster Art (und eigentlich nur dieser) unterscheidet sie prinzipiell vom Temperaturleuchten.

Den bei diesen Versuchen verwandten Spektrographen verdanke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1929.

Beiträge zur Abbildung des Raumes durch enge Bündel.

Von **W. Merté** in Jena.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929.)

Einleitung. I. Allgemeine Entwicklungen. § 1. Die Gleichung der Kurve des Astigmatismus. § 2. Die Gleichungen der Kurven der Bildkrümmungen. § 3. Umformungen der Gleichungen der Kurven des Astigmatismus und der Bildkrümmungen. — II. Anwendungen zu Abschnitt I. §. 1. Abbildungen von Hauptstrahlen mit verschwindenden schiefen Dicken. § 2. Abbildungen von Hauptstrahlen durch einfachere Flächenfolgen, z. B. durch Brillengläser. § 3. Abbildungen von Hauptstrahlen durch photographische Objektive. — Schluß.

Einleitung. Die nachfolgenden Ausführungen knüpfen an eine Arbeit* des Verfassers aus dem Jahre 1920 an. In jener wurde für ausgerichtete Kugelflächenfolgen die Abhängigkeit des Astigmatismus und der sagittalen und tangentialen Bildfeldkrümmung von der Dingweite analytisch durch Gleichungen dritten Grades formuliert. Eine Diskussion dieser Gleichungen wurde damals nicht gegeben. Das soll nunmehr hier nachgeholt werden, und zwar wird es sich zeigen, daß diese Aufgabe durch geeigneten Ansatz ganz einfach zu lösen ist, womit gleichzeitig die durch enge Bündel bewirkte Abbildung des Raumes vermittelst der üblichen optischen Instrumente allgemein und erschöpfend klargestellt wird.

Da nämlich unsere Untersuchungen im Grunde auf die Diskussion der Abbildung der einzelnen Punkte eines Hauptstrahles im Dingraume der Flächenfolge vermittelst enger Strahlenbündel in die entsprechenden Punkte des zugehörigen Hauptstrahles im Bildraume hinauslaufen, so geben sie auch implizite die Diskussion der Abbildung des Dingraumes überhaupt, und zwar vermittelst enger Bündel. Denn gehen z. B., wie meist, die Hauptstrahlen irgendwann durch einen gemeinsamen Achsenpunkt, etwa einen Blendenmittelpunkt, so kann jeder einzelne Strahl des zu diesem Strahlenbündel gehörigen Normalensystems im Dingraume der Flächenfolge Punkt für Punkt durch enge Bündel in den entsprechenden Strahl des zugehörigen Normalensystems im Bildraum abgebildet gedacht werden, und damit jeder einzelne Punkt des Dingraumes in einen solchen des Bildraumes.

---

* W. Merté, ZS. f. Phys. **1**, 174 ff., 1920.

Die Einschränkung auf die Betrachtung von Kugelflächen geschieht hier übrigens nur aus Bequemlichkeitsgründen. Die meisten Ergebnisse lassen sich auch ohne weiteres allgemein für drehungssymmetrische Flächenfolgen überhaupt aussprechen; dort, wo in unseren Entwicklungen die Radien der Kugelflächen vorkommen, würden diese nur durch die Radien der sagittalen bzw. tangentialen Schnitte zu ersetzen sein, um unseren Folgerungen auch für asphärische Flächen Gültigkeit zu geben.

Über den Anwendungswert unserer zunächst theoretischen Untersuchungen für die rechnende Optik kann man sich beim Lesen des Abschnitts II ein Urteil bilden, in dem praktische Beispiele besprochen werden.

Von anderer Seite ist die analytische Untersuchung der Abhängigkeit des Astigmatismus und der Bildkrümmung von der Dingweite nach Kenntnis des Verfassers bisher nur einmal unternommen worden, und zwar unter Beschränkung auf den speziellen Fall unendlich dünner sphärischer Linsenfolgen. Dieser läßt sich mit unseren allgemeineren Beziehungen ebenfalls einfach erledigen. Übrigens führt die Annahme von Flächenanordnungen beliebiger Dicke bei dem von uns benutzten Ansatz nicht auf wesentliche Komplikationen gegenüber dem genannten (von Scheffler* behandelten) einfachen Sonderfall. Letzterer ist nur manchmal für die Praxis wichtig; denn man weiß aus der rechnenden Optik, daß häufig gerade die Linsendicken und die Abstände der Linsen voneinander von gewichtiger Bedeutung für die Korrektion der Bildfehler im schiefen engen Bündel sind.

I. Allgemeine Entwicklungen.

§ 1. Die Gleichung der Kurve des Astigmatismus. Wir beginnen unsere Untersuchungen mit der Zusammenstellung der zunächst benötigten Größen und Beziehungen.

Die Abhängigkeit der bei Brechung oder Spiegelung an einer Kugelfläche sich ergebenden sagittalen Bildschnittweite S' von der zugehörigen Dingschnittweite S wird durch die Beziehung

$$S' = \frac{S r n'}{(n' \cos i' - n \cos i) S + n r} \tag{1}$$

ausgedrückt. Dabei ist n die Brechungszahl, i der Winkel zwischen Hauptstrahl, auf dem Ding- und Bildpunkt liegen, und zugehöriger

* H. Scheffler, Beiträge zur Kenntnis des Astigmatismus von Linsen, ZS. f. d. ges. Naturwiss. **78**, 225—292, 1905/06.

Flächennormale und r der Krümmungsradius der brechenden Fläche; die nicht gestrichelten Buchstaben beziehen sich auf die Werte vor der Brechung, die gestrichelten auf die entsprechenden Werte nach dieser. Ebenso wird durch

$$T' = \frac{T\, r\, n' \cos^2 i'}{(n' \cos i' - n \cos i)\, T + n\, r \cos^2 i} \tag{2}$$

die Abhängigkeit der tangentialen Bildschnittweite T' von ihrer Dingschnittweite T gegeben. Die Beziehung (1) ist in physikalisch realisierbaren Fällen stets eineindeutig, ebenso die Beziehung (2), außer bei streifendem Ein- oder Austritt des Hauptstrahles. Diesen letzteren Fall schließen wir hier bei unseren allgemeinen Betrachtungen aus.

Mit sagittaler Brennweite f_s eines k-flächigen Systems pflegt man den Grenzwert

$$f_s = \left(\frac{S_1' \cdot S_2' \dots S_k'}{S_2 \cdot S_3 \dots S_k}\right)_{S_1 = \infty} \tag{3}$$

zu bezeichnen: die in (3) vorkommenden Zahlenindizes beziehen sich auf die einzelnen brechenden Flächen, die in ihrer Aufeinanderfolge von links nach rechts (die Fortschreitungsrichtung des Lichtes von links nach rechts soll ein für allemal hier als positiv gelten) gezählt werden.

Die tangentiale Brennweite f_t wird definiert durch:

$$f_t = \frac{\cos i_1 \cdot \cos i_2 \dots \cos i_k}{\cos i_1' \cdot \cos i_2' \dots \cos i_k'} \cdot \left(\frac{T_1' \cdot T_2' \dots T_k'}{T_2 \cdot T_3 \dots T_k}\right)_{T_1 = \infty}. \tag{4}$$

Sind S_f und S_f' die Schnittweiten des ding- und bildseitigen sagittalen Brennpunktes des k-flächigen Systems, gemessen auf dem Hauptstrahle von der ersten bzw. letzten Systemfläche aus, und soll die sagittale Bildschnittweite S_k' des von der k-flächigen Folge entworfenen sagittalen Bildpunktes zu dem durch S_1 festgelegten Dingpunkte bestimmt werden, so kann man von der Fluchtpunktrelation:

$$(S_1 - S_f) \cdot (S_k' - S_f') = -f_s^2 \tag{5}$$

ausgehen und aus (5) finden

$$S_k' = -\frac{f_s^2}{S_1 - S_f} + S_f'. \tag{6}$$

Genau so erhält man T_k' und damit den tangentialen Bildpunkt zu dem durch T_1 gegebenen Dingpunkt aus:

$$T_k' = -\frac{f_t^2}{T_1 - T_f} + T_f'. \tag{7}$$

In der Regel ist der Dingpunkt frei von Aberrationen, also

$$S_1 = T_1. \tag{8}$$

Auf diesen durch (8) gekennzeichneten Fall beschränken wir uns hier und nennen

$$S_1 = T_1 = x \tag{9}$$

die unabhängige Variable.

Als Astigmatismus y führen wir ein:

$$y = T_k' - S_k' \tag{10}$$

oder

$$y = -\frac{f_t^2}{x - T_f} + \frac{f_s^2}{x - S_f} + (T_f' - S_f'). \tag{11}$$

Durch Differentiation bilden wir noch die Ausdrücke

$$y' = \frac{f_t^2}{(x - T_f)^2} - \frac{f_s^2}{(x - S_f)^2}, \tag{12}$$

$$y'' = \frac{2 f_s^2}{(x - S_f)^3} - \frac{2 f_t^2}{(x - T_f)^3} \tag{13}$$

und können nun die Kurve (11), welche den Astigmatismus jedes Dingpunktes x angibt, leicht diskutieren.

Aus (11) lassen sich ohne weiteres folgende Eigenschaften der Kurve des Astigmatismus ablesen:

1. Die Art der Kurve (11) ist unabhängig von der Abbildung des unendlich fernen Dingpunktes. Diese selbst wird gekennzeichnet durch die Differenz $(T_f' - S_f')$. Ihre Änderung bewirkt nur eine Verschiebung der Kurve (11) parallel zur y-Achse.

Ferner mit Berücksichtigung von (12):

2. Die Kurve (11) hat eine Asymptote parallel zur x-Achse; die Gleichung dieser Geraden ist:

$$y = T_f' - S_f'. \tag{14}$$

3. Die Kurve (11) hat ein Asymptotenpaar parallel zur y-Achse; Die Gleichungen dieser Geraden sind:

$$x = T_f \tag{15}$$

und

$$x = S_f. \tag{16}$$

Die Dingpunkte x, die genau abgebildet werden, findet man, indem die linke Seite der Gleichung (11) durch Null ersetzt wird. Nach wenigen Umformungen folgt dann aus (11):

$$x = \frac{\tau - \sigma + S_f T_f' - T_f S_f' \pm \sqrt{(\tau - \sigma + S_f T_f' - T_f S_f')^2 - 4 (T_f' - S_f')(S_f \tau - T_f \sigma)}}{2 (T_f' - S_f')}, \tag{17}$$

worin zur Abkürzung:

$$S_f S_f' + f_s^2 = \sigma \tag{18}$$

und

$$T_f T_f' + f_t^2 = \tau \tag{19}$$

gesetzt ist. Es gibt demnach, wie bekannt, im allgemeinen zwei Dingpunkte, die fehlerfrei abgebildet werden.

Die y-Achse wird nur einmal von der Kurve (11) geschnitten, nämlich in dem Punkte

$$\left.\begin{aligned} x &= 0, \\ y &= \frac{\tau}{T_f} - \frac{\sigma}{S_f}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Der tangentiale und sagittale Bildpunkt des Schnittes des Hauptstrahles mit der ersten Fläche der Folge liegen also um die Strecke $\frac{\tau}{T_f} - \frac{\sigma}{S_f}$ voneinander entfernt.

Extremwerte des Astigmatismus können für $y' = 0$ vorkommen; das führt unter Berücksichtigung nur endlicher Werte von x nach (12) auf

$$x = \frac{\frac{T_f}{f_t} - \frac{S_f}{f_s}}{\frac{1}{f_t} - \frac{1}{f_s}} = \frac{T_f f_s - S_f f_t}{f_s - f_t} \tag{21}$$

und auf:

$$x = \frac{\frac{T}{f_t} + \frac{S_f}{f_s}}{\frac{1}{f_t} + \frac{1}{f_s}} = \frac{T_f f_s + S_f f_t}{f_s + f_t}. \tag{22}$$

Im allgemeinen nimmt also der Astigmatismus zweimal Extremwerte an, von denen der zum Dingpunkt (21) gehörige

$$y = \frac{(f_t - f_s)^2}{T_f - S_f} + T_f' - S_f' \tag{23}$$

ist und der zum Dingpunkt (22) gehörige

$$y = \frac{(f_t + f_s)^2}{T_f - S_f} + T_f' - S_f'. \tag{24}$$

Als weiteren extremalen Wert kann man $y = T_f' - S_f'$ betrachten, der für den unendlich fernen Dingpunkt erreicht wird.

Wendepunkte der Kurve des Astigmatismus verlangen $y'' = 0$. Werden wieder nur endliche Werte von x beachtet, findet man nach (13) nur eine reelle Wurzel dieser Gleichung, nämlich

$$x = \frac{S_f \sqrt[3]{f_t^2} - T_f \sqrt[3]{f_s^2}}{\sqrt[3]{f_t^2} - \sqrt[3]{f_s^2}}. \tag{25}$$

Die Kurve des Astigmatismus hat demnach im Endlichen im allgemeinen einen und nur einen reellen Wendepunkt.

Die Gleichungen (11) bis (25) geben erschöpfend und infolge ihres einfachen Baues auch leicht übersichtlich Auskunft über die Art und die Möglichkeiten der Abbildung irgendeines Hauptstrahles und damit, wie in der Einleitung schon angedeutet, des Dingraumes überhaupt, sofern diese durch enge Bündel vermittelst einer beliebigen Anordnung von ausgerichteten Kugelflächen erfolgt.

Um die Abbildung des Raumes genau zu kennen, müßten allerdings eigentlich die Abbildungen der unendlich vielen Hauptstrahlen in einem Achsenschnitt untersucht werden, für die Praxis genügt es aber in der Regel vollauf, sich über die Abbildungen zweier oder dreier geeignet ausgewählter Hauptstrahlen zu unterrichten, um die Art und Güte der Abbildung des ganzen Raumes durch enge Bündel zu beurteilen.

Aus (11) sieht man, daß die Abbildung eines Hauptstrahles durch enge Bündel ausschließlich von der Lage seiner tangentialen und sagittalen Brennpunkte im Ding- und Bildraum und von der Größe seiner sagittalen und tangentialen Brennweite abhängt. Spezielle Festlegung dieser Punkte und Größen bestimmen die Abbildung des Hauptstrahles vollständig: wir wollen daher S_f, S'_f, T_f, T'_f, f_s f_t die Grundwerte der Hauptstrahlabbildung nennen.

Einige einfache Sonderfälle mögen nunmehr besprochen werden.

Eine wichtige Frage ist hier die, ob ein gegen die Achse geneigter Hauptstrahl durch enge Bündel genau abgebildet werden kann. Läßt man für f_s und f_t nur endliche Werte zu, so liest man aus (11) für eine derartige Abbildung sofort die übrigens ohne weiteres einleuchtenden Bedingungen ab:

$$T_f = S_f, \quad T'_f = S'_f, \quad f_t = \pm f_s \tag{26}$$

Dann und nur dann, wenn die drei Gleichungen (26) erfüllt sind, ist die Abbildung des ganzen Hauptstrahles genau.

In einem solchen Falle mag man von stationärer Anastigmasie sprechen. Je besser die Grundwerte der Abbildungen sämtlicher

Hauptstrahlen des Bildfeldes einer ausgerichteten Kugelflächenfolge die Gleichungen (26) befriedigen, desto mehr nähert sich die Abbildung des Raumes durch diese Folge der stationären Anastigmasie. Hiermit ist das wichtigste Kriterium für die Güte der Abbildung des Raumes durch enge Bündel vermittelst ausgerichteter Flächenanordnungen aufgestellt.

Flächenfolgen, bei denen für geneigte Hauptstrahlen die Gleichungen (26) genau oder annähernd erfüllt sind, bezeichnet man vielleicht zweckmäßig als Raumanastigmate. Die Anastigmate der photographischen Optik z. B. sind in der Regel nur Flächenanastigmate.

Beachtet man, daß natürlich auch der Achsenpunkt des dingseitigen, in seiner ganzen Ausdehnung genau abgebildeten Hauptstrahles einen

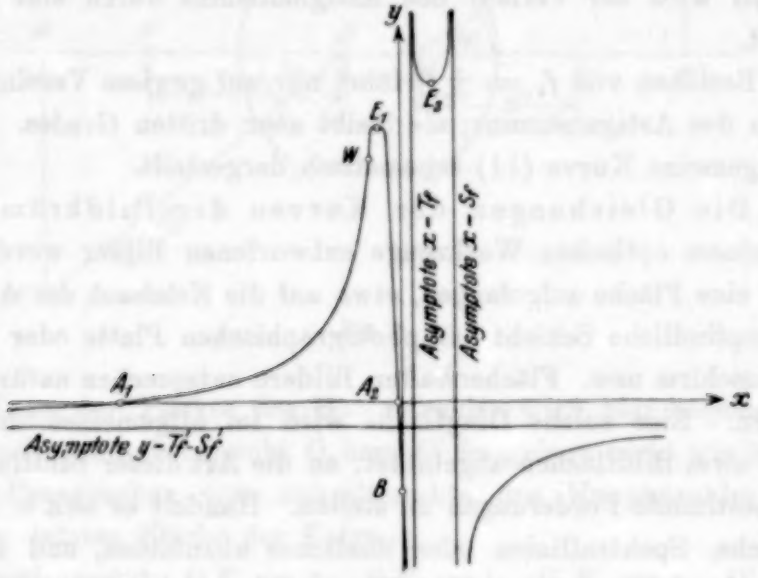


Fig. 1. Verlauf der Kurve des Astigmatismus. Die Abszissen der Punkte A_1 und A_2 geben die Dingentfernungen der exakt abgebildeten Punkte; die Abszissen der Punkte E_1 und E_2 geben die Dingentfernungen der mit extremalen Beträgen des Astigmatismus abgebildeten Punkte. Im Punkte W hat die Kurve einen Wendepunkt, im Punkte B schneidet sie die Ordinatenachse.

einzigen Bildpunkt hat, so ergibt sich, daß die Kaustik* des endlichen Strahlenbündels mit jenem Achsenpunkt als Mitte im Bildraume die optische Achse schneiden muß. Es läßt sich demnach der Satz aussprechen:

Eine Flächenfolge kann dann und nur dann ein Raumanastigmat sein, wenn die Abbildung des im Dingraume gelegenen Achsenpunktes des genau abgebildeten Hauptstrahles in den Bildraum sphärisch korrigiert ist. Unter sphärischer Korrektion ist in dem eben ausgesprochenen Satz nicht nur der Fall verstanden, daß ein Strahl endlicher Einfallshöhe durch

* W. Merté, ZS. f. Phys. **33**, 535, 1925, vorletzter Absatz.

den Gaußschen Bildpunkt geht, sondern auch schon dann soll von sphärischer Korrektion gesprochen werden können, wenn die Kurve der sphärischen Längsaberrationen für eine endliche Einfallshöhe einen extremen Wert hat.

Sind von den drei Gleichungen (26) nur die erste und dritte erfüllt, so läßt sich von stationärer Astigmasie sprechen. Die beiden Bildpunkte jedes Punktes des Hauptstrahles im Dingraume liegen dann im Bildraum um die gleiche Strecke $T'_f - S'_f$ voneinander entfernt. Die Kurve (11) ist dann die Parallele $y = T'_f - S'_f$ zur x-Achse.

Auch sonst noch kann die durch Gleichung (11) dargestellte Kurve niederen als dritten Grades sein, nämlich dann, wenn $S_f = T_f$ ist. In diesem Fall wird der Verlauf des Astigmatismus durch eine Hyperbel dargestellt.

Das Bestehen von $f_s = \pm f_t$ führt nur auf gewisse Vereinfachungen der Kurve des Astigmatismus; sie bleibt aber dritten Grades. In Fig. 1 ist die allgemeine Kurve (11) schematisch dargestellt.

§ 2. Die Gleichungen der Kurven der Bildkrümmungen. Die von einem optischen Werkzeuge entworfenen Bilder werden in der Regel auf eine Fläche aufgefangen, etwa auf die Netzhaut des Auges oder die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platte oder auf einen Projektionsschirm usw. Flächenhaften Bildern entsprechen natürlich auch Dingflächen. Eine solche Dingfläche wird im allgemeinen durch enge Bündel in zwei Bildflächen abgebildet; an die Art dieser Bildflächen sind oft ganz bestimmte Forderungen zu stellen. Handelt es sich z. B. darum, Skalenstriche, Spektrallinien oder ähnliches abzubilden, und sind diese Striche in einer achsensenkrechten Ebene und peripher zur Richtung der optischen Achse des abbildenden Systems angeordnet, so werden sie scharf auf die tangentiale Bildfläche abgebildet; bei photographischen Aufnahmen müßte diese also in der Regel eben sein, bei subjektiver Betrachtung sollte ihr vom Auge entworfenes Bild nicht zu sehr von der Oberfläche der Netzhaut abweichen; die Hebung des Astigmatismus wäre bei Abbildung eines solchen Strichobjektes nicht notwendig.

Der in der Theorie der optischen Instrumente wohl am häufigsten betrachtete Fall ist der der Abbildung einer achsensenkrechten Ebene. Die Abweichungen der sagittalen und tangentialen Bildfläche einer achsensenkrechten Dingebene von der zugehörigen Gaußschen Bildebene pflegt man sagittale und tangentiale Bildkrümmung zu nennen. Ihre analytische Formulierung kann man mit Hilfe der Fig. 2 leicht geben. In dieser ist Kreisstück 1 bzw. k der Achsenschnitt der Stirn- bzw. Hinterfläche

einer ausgerichteten Folge von k Kugelflächen. Der dingseitige Hauptstrahl PO schneidet die Achse, mit dieser den Winkel u einschließend, in O und verläuft im Bildraume als $O'P_s'P_t'$ unter dem Winkel u' gegen die Achse geneigt. F_s, F_t sind die dingseitigen sagittalen bzw. tangentialen Brennpunkte, F_s', F_t' die entsprechenden Brennpunkte im Bildraum. P_t' ist der tangentiale Bildpunkt von P, P_s' der sagittale und P_g' der Durchstoßungspunkt des Hauptstrahles in der zugehörigen Gaußschen Ebene.

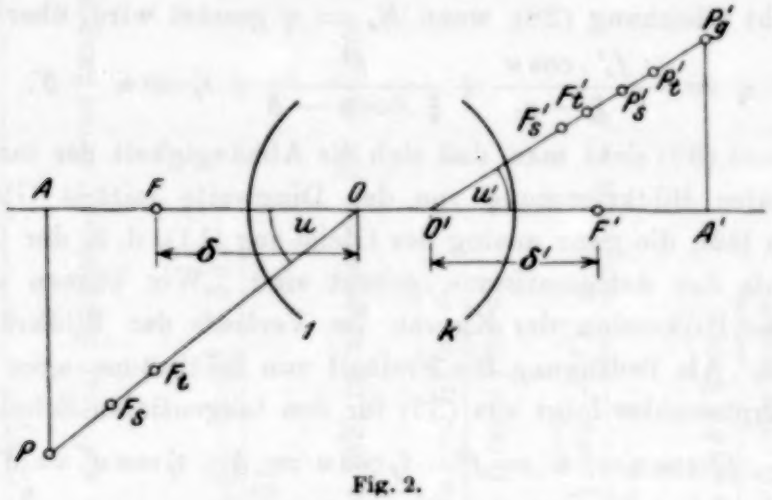


Fig. 2.

Die Lage der Punkte des Hauptstrahles wird hier bequemer durch den Abstand vom Achsenpunkt O bzw. O' festgelegt, nicht wie im vorhergehenden Paragraphen vom Schnittpunkte des Hauptstrahles mit der ersten bzw. letzten Fläche der Folge.

Es wird gesetzt: $OF_s = s_f$, $OF_t = t_f$, $O'F_s' = s_f'$, $O'F_t' = t_f'$, $OP = \xi$, $O'P_s' = s'$, $O'P_t' = t'$, $O'P_g' = g'$.

Die Entfernung des dingseitigen Achsenbrennpunktes F von O ist mit δ bezeichnet und mit δ' der Abstand des bildseitigen Achsenbrennpunktes F' von O'.

Die tangentiale Bildkrümmung K_t pflegt man zu definieren durch:

$$K_t = (t' - g') \cdot \cos u' \tag{27}$$

und ebenso die sagittale Bildkrümmung K_s durch

$$K_s = (s' - g') \cdot \cos u'. \tag{28}$$

Aus:

$$(\xi - t_f) \cdot (t' - t_f) = -f_t^2 \tag{29}$$

folgt:

$$t' = -\frac{f_t^2}{\xi - t_f} + t_f'. \tag{30}$$

Aus der Fig. 2 findet man, wenn die Achsenbrennweite f genannt wird,

$$g' = -\frac{f^2}{\cos u' (\xi \cdot \cos u - \delta)} + \frac{\delta'}{\cos u'}. \tag{31}$$

Gleichung (27) läßt sich, wenn noch $K_t = \eta$ gesetzt wird, nunmehr schreiben:

$$\eta = -\frac{f_t^2 \cdot \cos u'}{\xi - t_f} + \frac{f^2}{\xi \cdot \cos u - \delta} + t_f' \cdot \cos u' - \delta'. \tag{32}$$

Ebenso geht Gleichung (28), wenn $K_s = \eta$ gesetzt wird, über in:

$$\eta = -\frac{f_s^2 \cdot \cos u'}{\xi - s_f} + \frac{f^2}{\xi \cdot \cos u - \delta} + s_f' \cos u' - \delta'. \tag{33}$$

Aus (32) und (33) sieht man, daß sich die Abhängigkeit der tangentialen und sagittalen Bildkrümmung von der Dingweite mittels Gleichungen ausdrücken läßt, die ganz analog der Gleichung (11), d. h. der Gleichung des Verlaufs des Astigmatismus, gebaut sind. Wir können uns daher hier bei der Diskussion der Kurven des Verlaufs der Bildkrümmungen kurz fassen. Als Bedingung für Freiheit von Bildkrümmungen längs des ganzen Hauptstrahles folgt aus (32) für den tangentialen Schnitt:

$$f_t^2 \cos u \cos u' = f^2, \quad t_f \cos u = \delta, \quad t_f' \cos u' = \delta' \tag{34}$$

und aus (33) für den sagittalen Strahlenfächer:

$$f_s^2 \cos u \cos u' = f^2, \quad s_f \cdot \cos u = \delta, \quad s_f' \cos u' = \delta'. \tag{35}$$

Das gleichzeitige Bestehen von (34) und (35) ist notwendige und hinreichende Bedingung für eine anastigmatische, geebnete Abbildung des ganzen Hauptstrahles; man könnte in diesem Falle von stationärer anastigmatischer Ebnung reden. Die Kurven (32) und (33) fallen dann also mit der ξ-Achse zusammen.

Die Gleichungen (34) und (35), die sich, von Ausnahmen abgesehen, in der Praxis nicht exakt befriedigen lassen werden, können, gebildet für einige geeignet ausgewählte Hauptstrahlen, je nach der Annäherung an ihre Erfüllung ein Anhalt für die Beurteilung geebneter Abbildungen verschiedener achsensenkrechter Dingebenen sein.

Wir geben nunmehr noch die besonderen Geraden und Punkte an, mit deren Bestimmung der Verlauf der Kurve (32) eindeutig festgelegt ist. Die Asymptoten der Kurve (32) sind:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= t_f \\ \xi &= \frac{\delta}{\cos u} \\ \eta &= t_f' \cdot \cos u' - \delta'. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Die Ersetzung der linken Seite von (32) durch Null führt auf:

$$\xi = \frac{(f_t^2+t_f t_f')\cos u\cos u' + t_f'\delta\cos u' - \delta' t_f\cos u - f^2 - \delta\delta' \pm \sqrt{[(f_t^2+t_f t_f')\cos u\cos u' + t_f'\delta\cos u' - \delta' t_f\cos u - f^2 - \delta\delta']^2 - 4(t_f'\cos u' - \delta')[\delta\cos u'(f_t^2+t_f t_f') - f^2 t_f - \delta\delta' t_f]}}{2(t_f'\cos u' - \delta')} \quad (37)$$

Es gibt also, wie ja bekannt, im allgemeinen zwei Punkte auf dem Hauptstrahl, deren tangentiale Bilder in der zugehörigen *Gaußschen* Bildebene liegen.

Für

$$\eta = \frac{\delta \cdot \cos u' (f^2 + t_f t_f') - t_f (f^2 + \delta\delta')}{\delta t_f} \quad (38)$$

schneidet Kurve (32) die ξ-Achse.

Ebenso wie die Kurve des Astigmatismus kann Kurve (32) im allgemeinen für endliche ξ zwei Extrema haben, und zwar gehört zum Dingpunkt

$$\xi = \frac{t_f \cdot f \cdot \sqrt{\cos u} - \delta f_t \sqrt{\cos u'}}{f\sqrt{\cos u} - f_t \cos u \sqrt{\cos u'}} \quad (39)$$

der etwaige Extremwert

$$\eta = \frac{(f_t \sqrt{\cos u}\sqrt{\cos u'} - f)^2}{t_f \cos u - \delta} + t_f' \cos u' - \delta' \quad (40)$$

und zum Dingpunkt

$$\xi = \frac{t_f f \sqrt{\cos u} + \delta f_t \sqrt{\cos u'}}{f\sqrt{\cos u} + f_t \cos u \sqrt{\cos u'}} \quad (41)$$

der etwaige Extremwert

$$\eta = \frac{(f_t \sqrt{\cos u}\sqrt{\cos u'} + f)^2}{t_f \cos u - \delta} + t_f' \cos u' - \delta'. \quad (42)$$

Als weiteren extremalen Wert könnte man $\eta = t'_f \cos u' - \delta'$ betrachten, der für den unendlich fernen Dingpunkt erreicht wird.

Die Bedingung für Wendepunkte läßt erkennen, daß für endliche ξ-Werte im allgemeinen nur ein reeller Wendepunkt auf der Kurve der tangentialen Bildkrümmung liegt. Der zu diesem gehörige ξ-Wert ist

$$\xi = \frac{t_f \sqrt[3]{f^2 \cos u} - \delta \sqrt[3]{f_t^2 \cos u'}}{\sqrt[3]{f^2 \,.\, \cos u} - \sqrt[3]{f_t^2 \,.\, \cos u'}}. \tag{43}$$

Ersetzt man in den Gleichungen (36) bis (43) t_f, t'_f, f_t durch die entsprechenden Werte s_f, s'_f, f_s, so erhält man für die Kurve der sagittalen Krümmung (33) ebenfalls die besonderen Geraden und Punkte, durch deren Festlegung auch der Verlauf der Kurve der sagittalen Krümmung eindeutig bestimmbar ist. Die in Fig. 1 gegebene Kurve des Verlaufs des Astigmatismus könnte auch als schematische Darstellung der tangentialen oder sagittalen Bildkrümmung betrachtet werden, nur gelten für die Asymptoten die Gleichungen (36) bei der Kurve tangentialer Bildkrümmung und den Gleichungen (36) entsprechende Ausdrücke bei der Kurve sagittaler Bildkrümmung.

§ 3. Umformung der Gleichungen der Kurven des Astigmatismus und der Bildkrümmungen. Die Kurven des Astigmatismus, der sagittalen und der tangentialen Bildkrümmung gehören zu den durch

$$y = \frac{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}{\alpha' x^2 + \beta' x + \gamma'} \tag{44}$$

dargestellten Kurven. Natürlich ist es nicht zweckmäßig, die genannten Bildfehlerkurven in dieser allgemeinen Form zu diskutieren, da ja die von uns benutzte Schreibweise der diesbezüglichen Gleichungen (11), (32) und (33) viel einfacher und durchsichtiger zu allen nur wünschenswerten Ergebnissen führt.

Es ist aber klar, daß die Kenntnis der Beträge des Astigmatismus und der Bildkrümmung für eine bestimmte Abbildung im allgemeinen zur Beurteilung der Abbildungsgüte nicht ausreicht, da es sehr wohl auch noch auf die Bildlage ankommen kann, um die Bedeutung dieser Fehlerbeträge richtig zu werten. Ein Beispiel hierfür ist die Übung in der Brillenkunde, die astigmatische Differenz nicht in Millimetern oder einer anderen Längeneinheit auszudrücken, also etwa als Differenz der Bildschnittweiten, sondern vielmehr als die Differenz der in Dioptrien aus-

gedrückten Bildschnittweiten. Die analytische Darstellung des Astigmatismus ist dann nicht mehr ganz so einfach wie in (11) möglich, sondern nur noch in der Form (44). [Vgl. Gleichung (52).]

Deswegen geben wir hier nachstehend die Gleichungen bzw. Koordinaten aller wichtigen Linien und Punkte der Kurve (44) an. Sie schneidet die x-Achse in den zwei Punkten

$$x = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\alpha} \tag{45}$$

und die y-Achse in dem Punkte

$$y = \frac{\gamma}{\gamma'}. \tag{46}$$

Im „Unendlichen" wird sie berührt von den drei Geraden

$$y = \frac{\alpha}{\alpha'}, \tag{47}$$

$$x = \frac{-\beta' + \sqrt{\beta'^2 - 4\alpha'\gamma'}}{2\alpha'}, \tag{48}$$

$$x = \frac{-\beta' - \sqrt{\beta'^2 - 4\alpha'\gamma'}}{2\alpha'}. \tag{49}$$

In den zwei Kurvenpunkten

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{\alpha'\gamma - \alpha\gamma' \pm \sqrt{(\alpha'\gamma - \alpha\gamma')^2 - (\beta\gamma' - \gamma\beta')(\beta'\alpha - \alpha'\beta)}}{\beta'\alpha - \alpha'\beta}, \\ y &= \frac{2\alpha\left[\alpha'\gamma - \alpha\gamma' \pm \sqrt{(\alpha'\gamma - \alpha\gamma')^2 - (\beta\gamma' - \gamma\beta')(\beta'\alpha - \alpha'\beta)}\right] + \beta(\beta'\alpha - \alpha'\beta)}{2\alpha'\left[\alpha'\gamma - \alpha\gamma' \pm \sqrt{(\alpha'\gamma - \alpha\gamma')^2 - (\beta\gamma' - \gamma\beta')(\beta'\alpha - \alpha'\beta)}\right] + \beta'(\beta'\alpha - \alpha'\beta)} \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

verschwindet der erste Differentialquotient y'.

Im Endlichen hat die Kurve (44) keine mehrfachen Punkte, Wendepunkte können aber dagegen eintreten, wenn

$$x^3 - 3\frac{\alpha'\gamma - \alpha\gamma'}{\alpha\beta' - \alpha'\beta}x^2 + 3\frac{\beta\gamma' - \beta'\gamma}{\alpha\beta' - \alpha'\beta}x + \frac{\gamma'(\alpha'\gamma - \alpha\gamma') + \beta'(\beta\gamma' - \beta'\gamma)}{\alpha'(\alpha\beta' - \alpha'\beta)} = 0 \tag{51}$$

ist.

Mißt man also z. B. den Astigmatismus nicht durch die Differenz der sagittalen und tangentialen Bildschnittweiten, sondern durch die Differenz der Kehrwerte der genannten Schnittweiten, so wird

$$y = \frac{1}{T'_k} - \frac{1}{S'_k} = \frac{\alpha x^2 + \beta x + \gamma}{\alpha' x^2 + \beta' x + \gamma'}, \tag{52}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= S'_f - T'_f, & \alpha' &= S'_f T'_f, \\ \beta &= T'_f . S_f - T_f . S'_f + \tau - \sigma, & \beta' &= -[S'_f . \tau + T'_f . \sigma], \\ \gamma &= T_f . \sigma - S_f . \tau, & \gamma' &= \sigma . \tau \end{aligned}\right\} \tag{52a}$$

ist. Mißt man in (52) sämtliche Strecken in Metern, so wird aus (52) der Astigmatismus y in Dioptrien erhalten.

Fig. 1 gilt natürlich auch für die schematische Darstellung des Verlaufes des in Dioptrien gemessenen Astigmatismus, wie er sich aus Gleichung (52) ergeben könnte; die Gleichungen der Asymptoten in Fig. 1 müßten selbstverständlich mit Hilfe der Gleichungen (47) bis (49) und (52a) geändert werden.

II. Anwendungen zu Abschnitt I.

§ 1. Abbildungen von Hauptstrahlen mit verschwindenden schiefen Dicken. Der Abschnitt I hat einfache und übersichtliche Formeln zur genauen Untersuchung der Abbildung des Raumes durch enge Bündel vermittelst ausgerichteter Kugelflächen gegeben, und man könnte mit diesen theoretischen Entwicklungen das Interesse an dem behandelten Problem erschöpft glauben. Zumal man ja schon lange weiß, daß im allgemeinen bestenfalls zwei Flächen im Dingraum durch enge Bündel streng abzubilden sind und man sich also damit abzufinden hat, daß eine genaue Abbildung der übrigen Teile des Raumes durch enge Bündel nicht möglich ist; ebenso ist auch im allgemeinen die Beseitigung der Bildkrümmungen höchstens für je zwei Punkte eines Hauptstrahls herbeizuführen. Man meinte daher ein übriges zu tun, wenn man etwa durch Stichproben für einige Dingentfernungen die Abbildung untersuchte und gewissermaßen durch Interpolation sich einen Überblick über die Abbildung des ganzen Raumes verschaffte. Daß dieses Verfahren nicht befriedigen kann, geht gerade aus unseren Untersuchungen des Abschnitts I hervor. Die Kurve (11) oder auch die Kurve (32) und die Kurve (33) zeigen Extrema und Wendepunkte und damit die Schwierigkeit, durch einfache Interpolation zu einem richtigen Urteil über die Abbildung zu gelangen.

Weiter lassen jene Untersuchungen erkennen, daß bei bestimmten Beträgen der Grundwerte der Abbildung des Hauptstrahls dieser fast in seiner ganzen Ausdehnung beinahe genau oder sogar in seiner ganzen Ausdehnung völlig exakt abgebildet werden kann. Die Unterschiede in der Abbildung des Raumes durch enge Bündel vermittelst zweier verschiedener Flächenfolgen, die etwa für eine bestimmte Dingweite gleich gut abbilden, können also recht erheblich sein. Man hat nunmehr dort, wo die Abbildung des Raumes durch enge Bündel von Bedeutung ist, in unseren Ableitungen des Abschnitts I ein bequemes Handwerkszeug, um

wirklich sicher die in der genannten Hinsicht besten Flächenfolgen auszusuchen.

In den beiden nächsten Paragraphen werden Zahlenbeispiele von einfachen Flächenfolgen und von photographischen Objektiven gegeben, die das erläutern; hier soll kurz die Abbildung von Hauptstrahlen, deren schiefe Dicken verschwinden, besprochen werden. Diese letzteren Untersuchungen können im allgemeinen für die Praxis nur genäherte (da ja die wirklichen Linsen endliche Dicken haben müssen), aber für manche Fälle vielleicht genügend genaue Ergebnisse zeitigen. Nur wenn sämtliche Flächen der Folge sich in einem Kreise schneiden und der Hauptstrahl durch diesen Schnittkreis hindurchgeht, werden auch bei Linsen mit endlichen Mittendicken die einzelnen schiefen Dicken des Hauptstrahls verschwinden. Bei Hauptstrahlen, bei denen sämtliche schiefe Dicken Null sind, gilt für den Übergang z. B. von der $(l-1)$-ten zur l-ten Fläche:

$$\left.\begin{aligned} S'_{l-1} &= S_l, \\ T'_{l-1} &= T_l, \end{aligned}\right\} \quad (53)$$

und somit wird

$$S_f = -S'_f, \quad f_s = S'_f, \quad f_t^2 = -T_f . T'_f. \quad (54)$$

Wir führen hier nur die Untersuchung des Astigmatismus, nicht auch noch die der Bildkrümmungen durch, haben also die Beziehungen des § 1 in Abschnitt I zu benutzen.

Aus (18) und (19) folgt dann

$$\sigma = 0, \quad (55)$$

$$\tau = 0; \quad (56)$$

(17) gibt

$$x_1 = S_f \frac{T'_f + T_f}{T'_f + S_f}, \quad (57)$$

$$x_2 = 0. \quad (58)$$

Nach (58) fällt also der eine Dingpunkt, der genau abgebildet wird, in den Schnitt des Hauptstrahls mit der Flächenfolge, was ja ohne weiteres einleuchtet.

Die Kurve des Astigmatismus, die, wie wir aus Gleichungen (20) sahen, allgemein die y-Achse nur einmal schneidet, geht also hier durch den Koordinatenanfangspunkt.

Zahl und Lage der Asymptoten, der Extrema und des Wendepunktes zeigen gegen den Fall der Hauptstrahlen mit endlichen schiefen Dicken keine interessanten Besonderheiten.

Es lassen sich aber ohne weiteres die Bedingungen aufstellen, unter welchen ein Hauptstrahl mit verschwindenden schiefen Dicken in seiner Gesamtheit genau abgebildet wird. Gleichungen (26) in Verbindung mit (54) führen sofort auf

$$\cos i_1 \cdot \cos i_2 \ldots \cos i_k = \cos i_1' \cdot \cos i_2' \ldots \cos i_k' \tag{59}$$

und

$$T_f' = S_f'. \tag{60}$$

(59) und (60) sind notwendige und hinreichende Bedingungen dafür, daß der gesamte Hauptstrahl, dessen sämtliche schiefen Dicken Null sind, exakt abgebildet wird.

Besteht die Folge z. B. aus zwei Flächen, so wird (59) zu:

$$\cos i_1 \cdot \cos i_2 = \cos i_1' \cdot \cos i_2', \tag{61}$$

was unter Benutzung des Brechungsgesetzes auf die Gleichung

$$(1 - \sin^2 i_1) \cdot (n_2^2 - n_2'^2 \sin^2 i_2') = (n_2^2 - n_1^2 \sin^2 i_1)(1 - \sin^2 i_2') \tag{62}$$

führt, die man auflösen kann zu:

$$\sin^2 i_2' = \sin^2 i_1 \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2'^2 - n_2^2 - (n_2'^2 - n_1^2) \cdot \sin^2 i_1}. \tag{63}$$

Die Forderung (60) läßt sich für ein zweiflächiges System unter Benutzung der Beziehungen (54) und (63), wenn noch abkürzend

$$n_l' \cdot \cos i_l' - n_l \cdot \cos i_l = N_l \tag{64}$$

gesetzt wird, überführen in:

$$\frac{\cos^2 i_1' \cdot \cos^2 i_2'}{N_2 r_1 \cos^2 i_1' + N_1 r_2 \cos^2 i_2} = \frac{1}{N_2 r_1 + N_1 r_2}, \tag{65}$$

was sich auflösen läßt zu:

$$r_2 = -\frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{\cos^2 i_1' \cdot \sin^2 i_2'}{\sin^2 i_1 \cdot \cos^2 i_2} \cdot r_1. \tag{66}$$

Damit ein durch eine Folge von zwei Kugelflächen gehender Hauptstrahl mit der schiefen Dicke Null in seiner ganzen Ausdehnung genau abgebildet wird, sind Gleichungen (63) und (66) zu befriedigen.

Sind die Brechungszahlen des Ding- und Bildraumes, also n_1 und n_2', einander gleich, wie etwa bei einer Glaslinse in Luft, so führen die genannten beiden Bedingungen zu einer trivialen Lösung. Es wird dann nämlich nach (63):

$$i_2' = \pm i_1 \tag{67}$$

und damit durch Benutzung des Brechungsgesetzes auch

$$i_1' = \pm i_2. \tag{68}$$

Weiter wird in diesem Falle $\frac{N_2}{N_1} = -1$ und $\frac{\cos^2 i_1' \cdot \sin^2 i_2'}{\sin^2 i_1 \cos^2 i_2} = 1$ und daher nach (66)

$$r_2 = r_1. \tag{69}$$

Aus (67) bis (69) ergibt sich demnach, daß ein Hauptstrahl mit der schiefen Dicke Null durch eine Folge von zwei Flächen, die in ein einziges Medium eingebettet ist, nur dann in seiner Gesamtausdehnung genau abgebildet werden kann, wenn die beiden Flächen zusammenfallen, also ohne Brechkraft sind.

Wir können aber bereits hier ohne Schwierigkeiten eine ganze Gruppe von physikalisch brauchbaren Folgen aus drei Flächen angeben, die Hauptstrahlen exakt abbilden. Solche Hauptstrahlen mag man anastigmatische Nebenachsen.* nennen.

Nimmt man nämlich $n_1 = 1 \neq n_2'$ und fügt zu der aus zwei Flächen bestehenden Folge eine dritte Fläche hinzu, die von der anastigmatischen Nebenachse der beiden ersten Flächen senkrecht durchsetzt wird, so ist der Hauptstrahl auch für die drei Flächen anastigmatische Nebenachse; dabei kann die Dicke zwischen Fläche 2 und 3 beliebig sein, wenn nur die Krümmung der Fläche 3 geeignet gewählt wird.

§ 2. Abbildungen von Hauptstrahlen durch einfachere Flächenfolgen, z. B. durch Brillengläser. Die praktische Bedeutung der Raumanastigmate ist zweifach, einmal ist für sie natürlich eine gute Abbildung von ausgedehnten Raumteilen möglich, es könnten also z. B. den akkomodierenden Augen optische Flächenanordnungen dargeboten werden, die für jede in Betracht kommende Gegenstandsentfernung Bilder von bester Schärfe geben, und dann sind die Raumanastigmate oft auch die besseren Flächenanastigmate, da die Zwischenhauptstrahlen, für die der Astigmatismus nicht völlig gehoben ist, bei Raumanastigmaten besonders kleine astigmatische Zonen zu haben pflegen.

Daher lassen sich bei allen drehungssymmetrischen optischen Werkzeugen, bei denen es auf gute Abbildung eines mehr oder weniger ausgedehnten Bildfeldes, das räumlich oder flächenhaft sei, ankommt, die in den vorhergehenden Paragraphen gewonnenen Einblicke verwerten, also z. B. bei Brillengläsern, photographischen Objektiven, Lupen, Okularen und anderen.

Die allgemeine Kurve des Astigmatismus ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Mit Hilfe dieser Kurve sind alle Möglichkeiten astigmatischer

* H. Scheffler, l. c.

Abbildung des Raumes zu überblicken. Es folgen nun eine Reihe Zahlenbeispiele, deren Genauigkeit durch die Benutzung fünfstelliger Logarithmen bestimmt ist.

1. Die Flächenfolge (in Fig. 3 schematisch dargestellt) mit den Krümmungsradien

$$r_1 = 142{,}18, \quad r_2 = 90{,}13, \quad r_3 = 100{,}00,$$

den Linsendicken

$$d_1 = 3{,}00, \quad d_2 = 17{,}171,$$

der Blendenentfernung

$$b = 129{,}97$$

und den Brechungszahlen

$$n_1 = 1{,}52, \quad n_2 = 1{,}65$$

bildet den Hauptstrahl, der beim Durchgang durch die Blende mit der Achse einen Winkel von 48,254° einschließt, in seiner ganzen Ausdehnung genau ab. Dieser Zweilinser ist also ein Raumanastigmat; die Kurve (11) entartet in die x-Achse.

Fig. 3.

2. In den Fig. 4 bis 10 sind mehrere Flächenfolgen zusammengestellt, die gewisse Vergleiche zulassen. Die Brechkräfte dieser Folgen sind für die Achse durchweg — 5 Dioptrien. Die Beträge des Astigmatismus sind in der in der Brillenkunde üblichen Weise in Dioptrien gemessen. Als interessant sind nur greifbare Gegenstände angenommen, die also zu negativen x-Werten (Dingentfernungen) gehören, und zwar ist vorausgesetzt, daß die Dinge nicht näher als 75 mm an die Linse heranrücken.

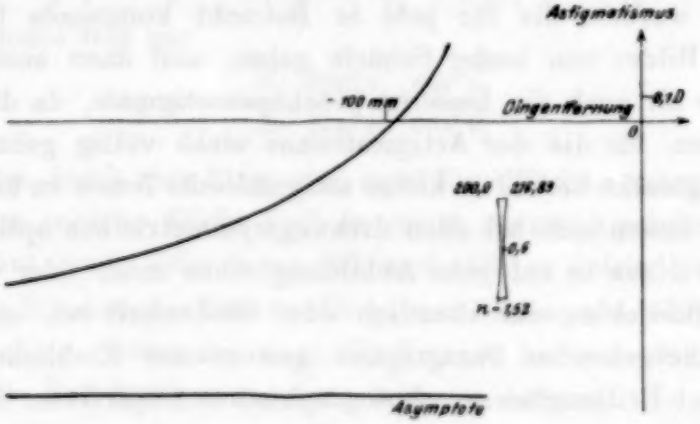


Fig. 4.

Um die Beträge des Astigmatismus aus den Abbildungen ablesen zu können, ist auf der Ordinatenachse als Vergleichsmaßstab $0{,}1\ D = \frac{1}{10}$ Dioptrie abgetragen.

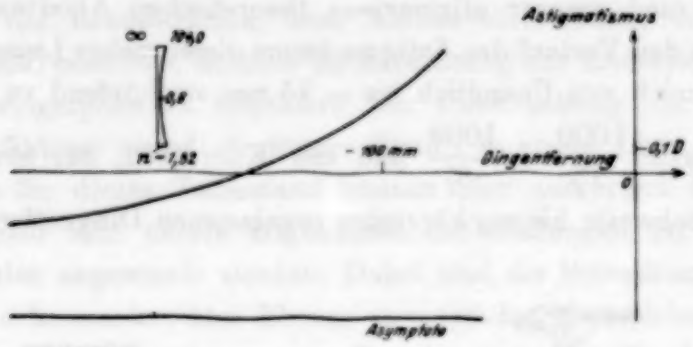


Fig. 5.

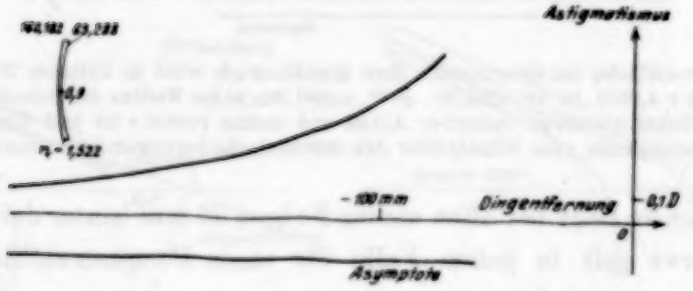


Fig. 6.

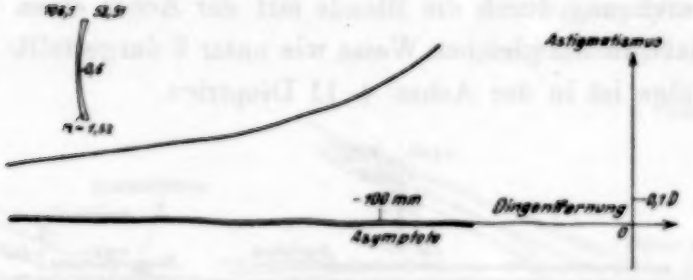


Fig. 7.

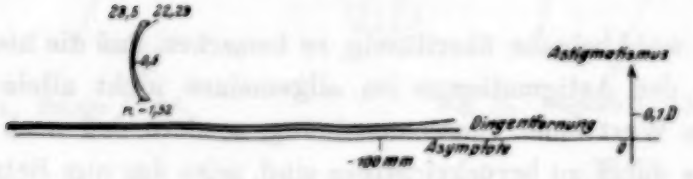


Fig. 8.

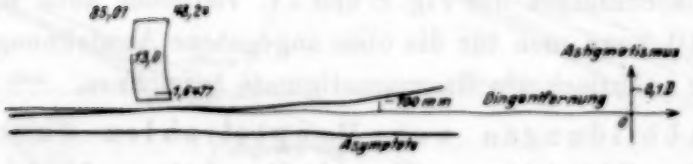


Fig. 9.

Auf Grund unserer allgemeinen theoretischen Ableitungen genügt es dann, um den Verlauf des Astigmatismus dieser sieben Linsen in dem genannten Bereich von Unendlich bis — 75 mm erschöpfend zu kennen, die Asymptote $y = \frac{1000}{T'_f} - \frac{1000}{S'_f}$ und den Kurventeil, der etwa von der deutlichen Sehweite bis zur kürzesten zugelassenen Dingentfernung reicht, anzugeben.

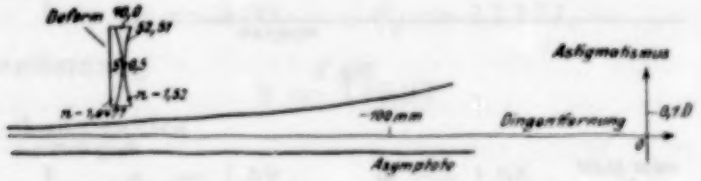


Fig. 10. Die Frontfläche ist deformiert. Ihre Meridiankure wird in üblicher Weise dargestellt durch $r = 383{,}90 + 4{,}0502 \cdot 10^{-14} \cdot (383{,}90 \cdot \varphi)^{10}$, wobei 383,90 der Radius der Scheitelschmiegungskugel,, φ der Winkel zwischen optischer Achse und radius vector r ist und dieser seinen Ausgangspunkt vom Mittelpunkt der Scheitelschmiegungskugel nimmt.

Die Blende liegt bei allen sieben Folgen 25 mm hinter der Rückfläche, und die Kurve gilt in jedem Falle für einen Hauptstrahlblendenwinkel von 25° gegen die Achse.

3. In Fig. 11 ist der Verlauf des Astigmatismus für den Hauptstrahl, der beim Durchgang durch die Blende mit der Achse einen Winkel von 35° einschließt, in der gleichen Weise wie unter 2 dargestellt. Die Brechkraft der Folge ist in der Achse + 11 Dioptrien.

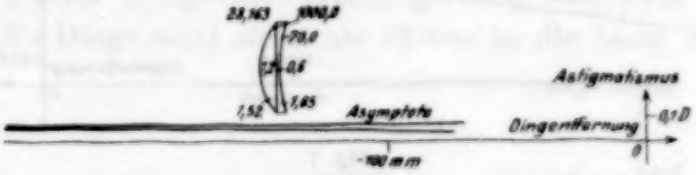


Fig. 11.

Es ist wohl beinahe überflüssig, zu bemerken, daß die hier gegebenen Kurven für den Astigmatismus im allgemeinen nicht allein maßgebend sind für den Wert einer Linsenanordnung, sondern daß noch andere Gesichtspunkte dabei zu berücksichtigen sind, seien das nun Beträge anderer Bildfehler, Formen der Linsenfolgen usw.

Die Flächenfolgen der Fig. 8 und 11, vielleicht auch noch die der Fig. 9 und 10, kann man für die oben angegebene Ausdehnung des Gegenstandraumes praktisch als Raumanastigmate bezeichnen.

§ 3. Abbildungen von Hauptstrahlen durch photographische Objektive. Obwohl die photographischen Objektive,

wenigstens die lichtstärkeren, zum Aufbau ihrer Bilder weitgeöffnete Strahlenbündel benutzen, ist doch die Errechnung der modernen leistungsfähigen photographischen Objektive der Untersuchung der Abbildung vermittelst fiktiver unendlich dünner Bündel in erster Linie zu danken. Die Gründe für diesen Tatbestand können hier unerörtert bleiben; auf ihn selbst aber sind unsere allgemeinen Entwicklungen für eine Reihe von Beispielen angewandt worden. Dabei sind die Betrachtungen auf die Abbildung achsensenkrechter Ebenen in möglichst ebensolche beschränkt geblieben. Es sind also unsere Beziehungen für die beiden Bildkrümmungen in I, § 2 zu benutzen.

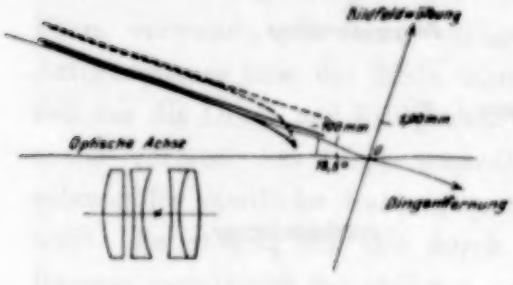


Fig. 12. Apotessar 1 : 9.

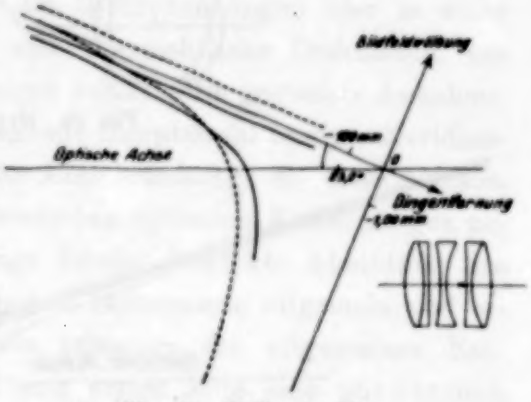


Fig. 13. Heliar 1 : 4,5.

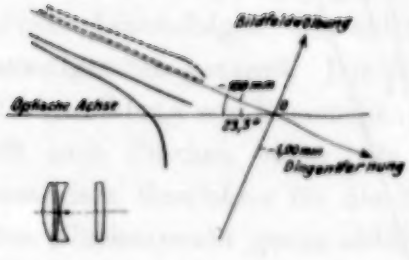


Fig. 14. Triotar 1 : 6,3.

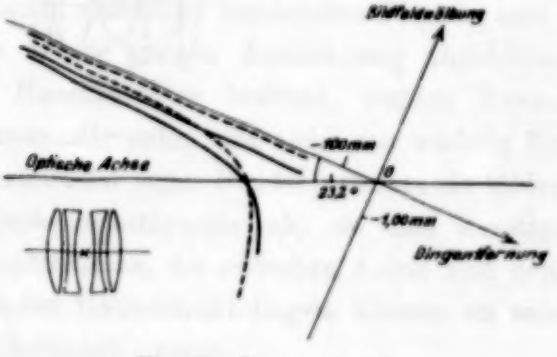


Fig. 15. Dogmar 1 : 4,5.

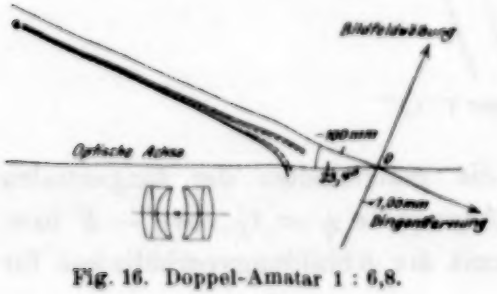


Fig. 16. Doppel-Amatar 1 : 6,8.

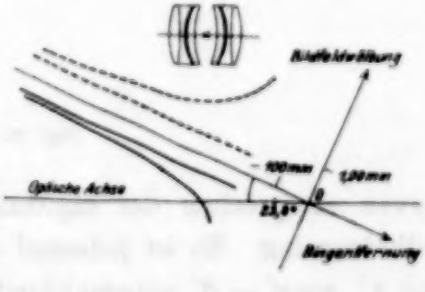


Fig. 17. Euryplan 1 : 6.

In Fig. 12 bis 19 werden ohne weitere Zahlenangaben die gefundenen Kurven des Verlaufes der Bildkrümmungen gegeben. Die vollausgezogenen

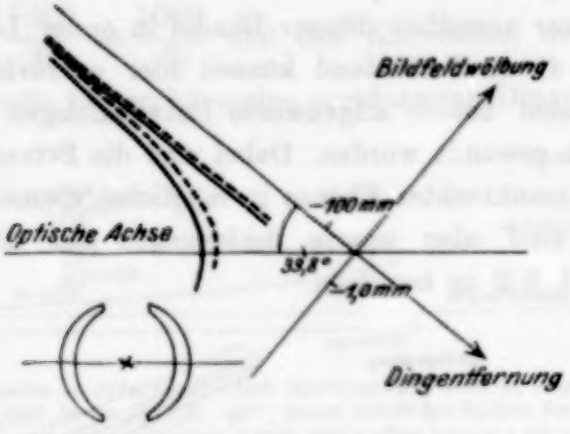


Fig. 18. Hypergon 1 : 22.

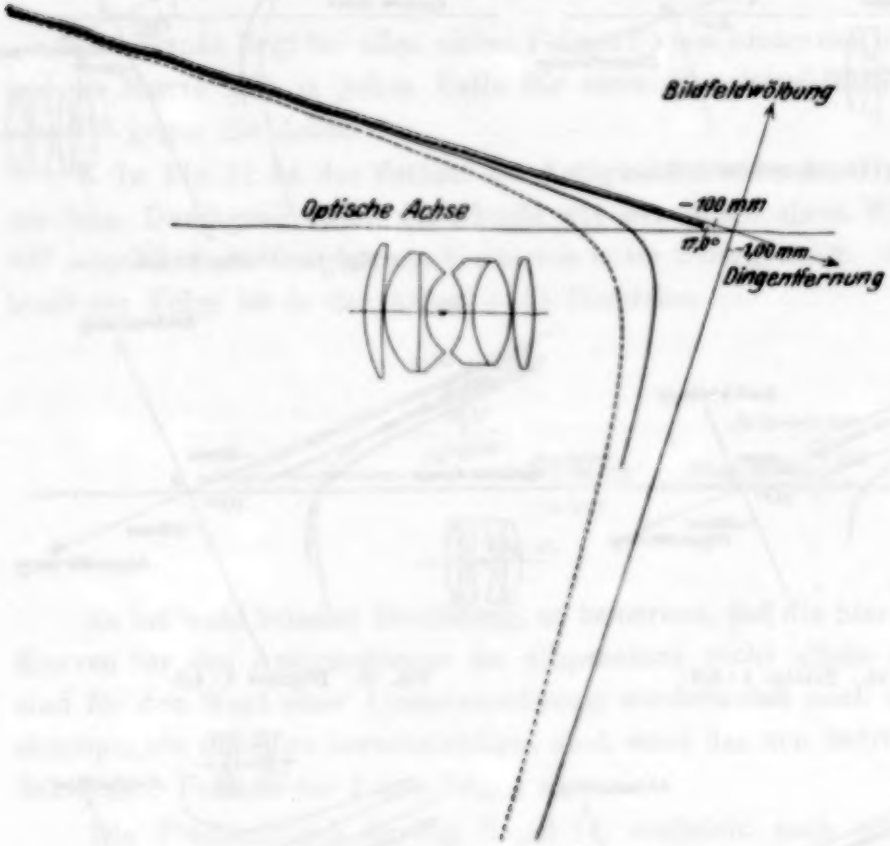


Fig. 19. Biotar 1 : 1,4.

Kurven entsprechen der sagittalen, die gestrichelten der tangentialen Bildkrümmung. Es ist jedesmal die Asymptote $\eta = t'_f \cdot \cos u' - \delta'$ bzw. $\eta = s'_f \cdot \cos u' - \delta'$ mitgezeichnet, damit die Abbildungsverhältnisse für

die Ferne klargestellt sind; die Kurven sind selbst bis zur Abbildung in natürlicher Größe gegeben, so daß also die Bildkrümmungen für sämtliche Objekte, die vom Unendlichen bis auf etwa zwei Brennweiten an das Objektiv heran liegen, abgelesen werden können. Die Werte gelten für eine Objektivbrennweite von 100 mm, und zwar für eine dingseitige Hauptstrahlenneigung, die gleich dem angegebenen Winkel zwischen optischer Achse und der Achse der Dingentfernungen ist. Zur Orientierung über den Bau des jeweiligen Objektivs ist der Linsenquerschnitt beigefügt.

Zusammenfassung. Anschließend an eine Arbeit des Verfassers* wird eine dort aufgestellte allgemeine Gleichung dritten Grades für die Kurve des Astigmatismus bzw. für die Bildkrümmungen hier in einer Form verwandt, die eine völlige und übersichtliche Diskussion des Astigmatismus bzw. der Bildkrümmungen zuläßt. Die gemachte Annahme, daß der die Ding- und Bildpunkte tragende Hauptstrahl in einer Meridianebene verläuft, ist keine wesentliche Einschränkung, da diese Voraussetzung für sämtliche drehungssymmetrischen optischen Flächenfolgen zutrifft. Es ist also hier die durch enge Bündel bewirkte Abbildung des Raumes vermittelst der üblichen optischen Instrumente allgemein und erschöpfend dargestellt. Zahlenbeispiele erläutern die allgemeinen Entwicklungen; insbesondere wird wohl zum ersten Male eine physikalisch zu verwirklichende Linsenfolge angegeben, bei der ein gegen die Achse geneigter Hauptstrahl, der also nicht sämtliche brechenden Flächen senkrecht durchsetzt, völlig genau in seiner ganzen Ausdehnung abgebildet wird. Linsenfolgen, die solche Hauptstrahlen besitzen, werden Raumanastigmaten genannt. Die Raumanastigmaten sind nicht nur wichtig für die Abbildung von Raumteilen vermittelst enger Bündel, sondern sie bilden oft auch Flächen besser als Flächenanastigmate ab, da ihre anastigmatischen Restfehler für die Hauptstrahlen, die zwischen Achse und dem den Flächenpunkt genau abbildenden Hauptstrahl liegen, kleiner zu sein pflegen als bei eigentlichen Flächenanastigmaten.

* ZS. f. Phys. **1**, 174 ff, 1920.

Über die Messung des Zerstreuungskoeffizienten der bodennahen Luftschichten.

Von **F. Löhle** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929.)

Aus photographisch-photometrischen Messungen der scheinbaren Flächenhelligkeiten von Gletscherfeldern der Hohen Tauern werden die den Beobachtungsbedingungen entsprechenden Zerstreuungskoeffizienten der Luft hergeleitet.

Die Durchsichtigkeit der bodennahen Luftschichten* hängt im wesentlichen von der optischen Trübung der Luft ab. In der Luft schwebende Teilchen verschiedener Größe und Herkunft zerstreuen das direkte Sonnen- bzw. das Himmelslicht nach allen Seiten und verursachen jenen lichten Schleier, der die Gegenstände der Landschaft und den blauen Himmelsgrund in wechselnder Stärke zu bedecken scheint. Unter Beobachtungsbedingungen, welche die Verunreinigungen der Luft durch grobe Partikel ausschließen — wie z. B. im Hochgebirge und in Höhen > 3000 m, wie im vorliegenden Falle** — kann die reelle Absorption, d. i. die Überführung des Lichtes in andere Energieform, vernachlässigt werden, so daß nur die Lichtzerstreuung zu berücksichtigen bleibt. Als Maß für die optische Trübung der Luft wird der Zerstreuungskoeffizient eingeführt. Wird die Blickrichtung des Beobachters durch einen schwarzen Hohlraum begrenzt, so ist die „Aufhellung", d. i. die scheinbare Flächenhelligkeit der Öffnung des schwarzen Körpers, identisch mit dem in der zugehörigen Sehstrahlpyramide vorhandenen Streulicht. Da zwischen der Intensität des Streulichts und dem Zerstreuungskoeffizienten ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht, läßt sich die Bestimmung des Zerstreuungskoeffizienten der Luft,

---

* Literaturzusammenfassung in E. Gehrcke, Handb. d. phys. Optik **1**, 305 ff., Leipzig 1927 (F. Wünschmann, Terrestrische Extinktion); J. M. Pernter und F. M. Exner, Meteorol. Optik, 2. Aufl., S. 726 ff., Wien 1922. Der Vollständigkeit halber sei noch hingewiesen auf F. W. P. Götz, Jahresber. d. Naturf. Ges. Graubündens, Neue Folge **64**, 277, 1925/26; E. Goldberg, Der Aufbau d. photograph. Bildes, Teil 1, Helligkeitsdetails, S. 22 ff., Halle (Saale) 1925; E. B. Piaskowskaja, Russ. Astrophys. Journ. **3**, 138, 1926; zur Theorie vgl. P. Gruner, Helvetica Physica Acta Vol. I, Fasc. prim., 1928; H. Koschmieder, Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosph. **12**, 33, 171, 1926.

** Dem Präsidenten des Sonnblickvereins, Herrn Hofrat Prof. Dr. F. M. Exner, sei für die Vermittlung der gastlichen Aufnahme auf der Wetterwarte des Hohen Sonnblick, Hohe Tauern, 3106 m, gedankt. Koordinaten des Anemometerturms der Wetterwarte: $\varphi = 47^0\ 3'\ 16{,}42''$, $30^0\ 37'\ 29{,}47''$ östl. v. Ferro. Vgl. L. Andres, Jahresber. d. Sonnblickvereins **16**, 15, 1907.

wie im folgenden gezeigt wird, auf die Messung von scheinbaren Flächenhelligkeiten* zurückführen.

Die Aufgabe ist folgende: Gegeben sei eine Sehstrahlpyramide: Beobachter–schwarzer Hohlraum, gesucht die Intensität des darin vorhandenen Streulichtes. Die Lösung läßt sich darstellen als ein Sonderfall der Schwarzschildschen Theorie über Diffusion und Absorption in der Sonnenatmosphäre. Bekanntlich zerlegt K. Schwarzschild** nach dem Vorgang von A. Schuster*** die Strahlung der Chromosphäre in einen aufsteigenden Strom b und einen absteigenden a derart, daß ein Flächenelement ds in den räumlichen Winkel $d\omega$

$$a(x,i)\,d\omega\,ds \quad \text{nach unten,} \tag{1}$$

$$b(x,i)\,d\omega\,ds \quad \text{nach oben} \tag{2}$$

strahlt, wo x die Entfernung von der Sonnenoberfläche und i der Winkel zwischen der betrachteten Strahlungsrichtung und der x-Koordinate bezeichnet.

Zwischen zwei Ebenen im Abstand x bzw. $x + dx$ geht durch Lichtzerstreuung die Strahlung

$$\sigma\,a(x,i)\,dx\sec i \tag{3}$$

bzw.

$$\sigma\,b(x,i)\,dx\sec i \tag{4}$$

verloren. Zur Vereinfachung der Rechnung werde angenommen, daß die Strahlung nach allen Richtungen gleichmäßig zerstreut wird, d. h. es werde

$$4\pi\bar{\sigma} = \int \sigma\,d\omega$$

gesetzt, wo $\bar{\sigma}$ der mittlere, räumliche Zerstreuungskoeffizient ist.

Von einem Volumenelement dv wird in den räumlichen Winkel $d\omega$ die Strahlung

$$J\,dv\,d\omega = \frac{\bar{\sigma}}{2}\left\{\int_0^{\pi/2} a(x,i)\sin i\,di + \int_0^{\pi/2} b(x,i)\sin i\,di\right\} dv\,d\omega \tag{5}$$

gestreut.

---

* Als „scheinbare Flächenhelligkeit" wird die am Ort des Beobachters gemessene Leuchtdichte definiert. Die (wahre) „Flächenhelligkeit" ist die am Ort des Ziels gemessene Leuchtdichte.

** K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1914, S. 1183.

*** A. Schuster, Astrophys. Journ. **21**, 1, 1905.

Die Forderung, daß zwischen (3), (4), (5) Gleichgewicht bestehen soll, führt für die Änderung der Strahlung in einer Schicht der Dicke dx zu den Differentialgleichungen

$$\cos i \frac{da}{dx} = -\bar{\sigma} a + J, \tag{6}$$

$$\cos i \frac{db}{dx} = \bar{\sigma} b - J. \tag{7}$$

Die Grenzbedingungen sind folgende: Für $x = 0$, d. h. an der Sonnenoberfläche, fehlt, da sich dort keine strahlende Materie mehr befindet, die nach unten gerichtete Strahlung, d. h. $a = 0$. Für $x = H$, d. h. an der Grenze der Photosphäre, ist der aufsteigende Energiestrom mit der Strahlung der Photosphäre identisch, d. h. $b(H, i) = B = \text{const}$. Nimmt man weiter mit Schwarzschild an, daß a und b von i unabhängig sind, so läßt sich die Aufgabe auf die lineare Integralgleichung

$$b(0, i) = B e^{-\bar{\sigma} H \sec i} + \int_0^H J(\xi) e^{-\bar{\sigma} \xi \sec i} d\xi \sec i \tag{8}$$

zurückführen, wo $b(0, i)$ den an der Sonnenoberfläche austretenden Energiestrom bedeutet.

Die Gültigkeit der grundlegenden Gleichung (8) ist an folgende Voraussetzungen* geknüpft:

1. Es liegt ein „trübes Medium" vor, d. h. die lichtzerstreuenden Teilchen sind klein im Vergleich zur mittleren Wellenlänge des Lichtes.

2. Das von den Teilchen ausgehende Streulicht ist inkohärent**.

3. Die einfallende Strahlung ist die gleiche für jedes einzelne Teilchen, unabhängig von der räumlichen Verteilung der Teilchen und der daraus sich ergebenden gegenseitigen Abschirmung.

4. Als Beleuchtung der Teilchen wird lediglich die direkt einfallende Strahlung in Rechnung gesetzt, d. h. nur die primäre Lichtzerstreuung wird berücksichtigt.

Die Voraussetzungen 1 bis 4 sollen versuchsweise auf den Fall der Lichtzerstreuung in der Erdatmosphäre übernommen werden. Liegt eine durch einen schwarzen Hohlraum abgeschlossene, horizontal verlaufende Sehstrahlpyramide der Länge l vor, so vereinfacht sich Gleichung (8)

* P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosph. 8, 120, 1919, bespricht diese ausführlich.

** Vgl. dagegen G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 53, 67, 1929.

unter Berücksichtigung der veränderten Randbedingungen: $B = 0$, $H = l$, $i = 0$ zu

$$b(0,0) = \int_0^l J(\xi)\, e^{-\bar{\sigma}\xi}\, d\xi. \tag{9}$$

Ferner gelten die Grenzbedingungen:

1. Für große Abmessungen der Sehstrahlpyramide geht das Streulicht $b(0,0)$ in die Horizonthelligkeit i_A im gleichen Azimut A über*:

$$\lim_{l \to \infty} b(0,0) = i_A.$$

2. Das Streulicht verschwindet für $l \to 0$

$$\lim_{l \to 0} b(0,0) = 0.$$

Wird die Streustrahlung $J(\xi)$ des einzelnen Volumelements dv gleich einer Konstanten gesetzt (vgl. Voraussetzungen 3 und 4), so geht (9) unter Berücksichtigung der beiden Grenzbedingungen über in

$$b(0,0) = i_A\,(1 - e^{-\bar{\sigma} l}). \tag{10}$$

Das in Richtung auf einen schwarzen Hohlraum gemessene Streulicht ist ein nur von der Entfernung Beobachter–Hohlraum abhängiger Prozentsatz der Horizonthelligkeit im gleichen Azimut. H. Koschmieder hat denselben Ausdruck (10) auf geometrisch-optischem Wege im Anschluß an die grundlegende Methode von Chr. Wiener** hergeleitet.

Gleichung (10) kann zur Bestimmung des mittleren räumlichen Zerstreuungskoeffizienten $\bar{\sigma}$ herangezogen werden. Die Durchführung von Messungen an schwarzen Hohlräumen*** stößt auf Schwierigkeiten und Fehlerquellen. Da die Verwendung von Zielscheiben an den praktisch unmöglichen Abmessungen derselben bei großen Entfernungen scheitern muß, verdienen natürliche Ziele, wie z. B. Gletscherfelder, den Vorzug.

Die scheinbare Flächenhelligkeit eines weißen Zieles setzt sich additiv aus zwei Anteilen zusammen: 1. dem von der Fläche direkt reflektierten Licht, 2. dem Streulicht in Richtung des Zieles. Sind H_1

* Durch Einführung der Horizonthelligkeit macht man sich von der unbekannten Zerstreuungsfunktion Z und der mehrmaligen Zerstreuung unabhängig. Vgl. H. Koschmieder, a. a. O.

** Chr. Wiener, Nova Acta d. Kais. Leop. Carol. Akad. d. Naturf. **73**, Nr. 1, Halle 1900; **91**, Nr. 2, Halle 1909.

*** Vgl. F. Löhle, Meteor. ZS. **46**, 49, 1929, wo auch weitere Literatur über die Schätzung und Messung der Sichtweite zu finden ist.

und H_2 die scheinbaren Flächenhelligkeiten zweier Gletscherfelder der gleichen Leuchtdichte h in den Entfernungen l_1 und l_2, so gilt, gleiche Blickrichtung vorausgesetzt, das Gleichungssystem:

$$H_1 = h e^{-\bar{\sigma} l_1} + i_A (1 - e^{-\bar{\sigma} l_1}), \tag{11}$$

$$H_2 = h e^{-\bar{\sigma} l_2} + i_A (1 - e^{-\bar{\sigma} l_2}). \tag{12}$$

Durch Elimination von h ergibt sich der gesuchte Zerstreuungskoeffizient $\bar{\sigma}$ zu

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{M (l_2 - l_1)} \log \frac{\frac{H_1}{i_A} - 1}{\frac{H_2}{i_A} - 1}. \tag{13}$$

wo M der Modul der Briggschen Logarithmen ist.

Die in dem Gleichungssystem (11) (12) auftretende Leuchtdichte h der Ziele berechnet sich aus der Flächenhelligkeit $H_\odot$ der Sonne, ihrem scheinbaren Radius ϱ, dem diffusen Reflexionsvermögen A des Schnees und dem Beleuchtungsgesetz $f(i, \varepsilon, \alpha)$, wo i, ε, α Einfallswinkel, Ausfallswinkel und Azimutunterschied der Sonnenstrahlen und ds ein Oberflächenelement eines Schneefeldes bedeuten, zu

$$h = \frac{A}{\pi} H_\odot \pi \sin^2 \varrho \, ds \frac{f(i, \varepsilon, \alpha)}{\cos \varepsilon}. \tag{14}$$

Als Beleuchtungsgesetze für diffus reflektierende Flächen kommen folgende Funktionen in Frage*:

1. Gesetz von Lambert:

$$f = \cos i \, . \cos \varepsilon$$

2. a) Gesetz von Lommel-Seeliger:

$$f = \frac{\cos i \, . \cos \varepsilon}{\cos i + \lambda \cos \varepsilon},$$

b) Gesetz von Lommel-Seeliger-Schoenberg**:

$$f = \frac{\cos i \, . \cos \varepsilon}{\cos i + \lambda \cos \varepsilon} \cdot \psi(\alpha).$$

3. Gesetz von Euler:

$$f = \cos i.$$

Sieht man von der unbrauchbaren Eulerschen Formel ab, so bleibt die Wahl zwischen dem Lambertschen und Lommel-Seeligerschen Gesetz. Nach dem Lambertschen Ausdruck ist bei einer vollbeleuchteten

* G. Müller, Photometrie der Gestirne, S. 25, Leipzig 1897.

** E. Schoenberg, Acta Societ. Scient. Fennicae **50**, Nr. 9, 1925.

Kugel eine mit cos i proportionale Abnahme der Helligkeit von der Mitte nach dem Rande zu erwarten. Diese ist in der Tat bei allen Laboratoriumsuntersuchungen an diffus reflektierenden Flächen festgestellt worden und der Vergleich der Beobachtungsergebnisse mit den verschiedenen Beleuchtungsgesetzen läßt keinen Zweifel darüber, daß die Lambertsche Formel der Wirklichkeit näher kommt als jeder andere Ausdruck*.

Das Lommel-Seeligersche Gesetz erklärt zwar die gleichmäßige Helligkeit auf vollbeleuchteten Planetenscheiben, aber die beobachteten Phasenkurven weichen von den berechneten so stark ab, daß die astronomischen Beobachtungen keineswegs als eine Stütze der Lommel-Seeligerschen Formel angesehen werden können.

Die Albedo ist nach Lambert das Verhältnis der von einem Flächenelement nach allen Richtungen diffus ausgestrahlten Lichtmenge zur einfallenden. Wird das Lambertsche Beleuchtungsgesetz zugrunde gelegt, so ist das austretende Licht lediglich vom Ausfallswinkel ε abhängig, und die Albedo hat für alle Werte des Einfallswinkels i denselben konstanten Betrag. Im Falle des Lommel-Seeligerschen Gesetzes ergibt sich für jeden Wert des Inzidenzwinkels eine andere Albedo. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, führte H. Seeliger** als Albedo den Mittelwert aller Beträge ein, die sich für sämtliche Werte des Einfallwinkels ergeben.

$$A_{\text{Seeliger}} = \frac{1}{2\pi} \sum A = \int_0^{\pi/2} A \sin i \, d i. \tag{15}$$

Die so definierte Albedo erweist sich in Verbindung mit dem Lommel-Seeligerschen Beleuchtungsgesetz als vom Inzidenzwinkel unabhängig***.

Die schlechte Übereinstimmung der verschiedenen Beleuchtungsgesetze mit der Erfahrung veranlaßte E. Schoenberg****, den Lommel-Seeligerschen Ausdruck zu einer empirischen Formel umzugestalten, indem er die aus den Beobachtungen herzuleitende Funktion $\psi(\alpha)$ der Lichtabnahme mit dem Phasenwinkel α einführte. $\psi(\alpha)$ bringt den Lichtverlust, der durch Schattenwurf der Unebenheiten der Oberfläche hervorgerufen wird, zum Ausdruck und kann geradezu als Charakteristik für die Oberflächenbeschaffenheit eines diffus zerstreuenden Körpers auf-

* P. Wolmeringer, ZS. f. Phys. **34**, 184, 1925.
** H. Seeliger, Abh. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. II. **16**, 430, 1888.
*** G. Müller, a. a. O., S. 55.
**** E. Schoenberg, a. a. O.

gefaßt werden. Die gleichmäßige Helligkeit der Vollmondscheibe ist ein Beispiel dafür, daß bei Vorhandensein von Erhöhungen und Vertiefungen auf einer reflektierenden Fläche auch das Lambertsche Gesetz versagt. Bei der unregelmäßigen Orientierung der einzelnen Flächenelemente dürfte das gleiche auch auf die Gletscherfelder zutreffen. Da also die Gefahr besteht, daß die Beobachtungen durch Reduktion mit Hilfe eines bestimmten Beleuchtungsgesetzes systematisch gefälscht werden, wurden aus der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Ziele diejenigen mit näherungsweise gleichem Inzidenzwinkel der Sonnenstrahlung der Herleitung des Zerstreuungskoeffizienten [paarweise, vgl. Gleichung (13)] zugrunde gelegt.

Die Messung der scheinbaren Flächenhelligkeit der Ziele geschah photographisch-photometrisch*. Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer Stereokammer gemacht, die mit zwei Anastigmaten (Busch-Leukar)** von 26 cm Brennweite und Öffnungsverhältnis 1 : 6,8 ausgerüstet war (Plattenformat 13 × 18, Bildwinkel 25°***). Anfänglich war beabsichtigt, die von Schwarzschild**** in die Astrophotometrie eingeführte Methode zu verwenden. Mit Hilfe von Einsteckblenden bzw. Graugläsern wurde das eine der beiden Bilder im Vergleich zum andern um rund eine Größenklasse geschwächt. Um eine Kontrolle für die Exaktheit dieses Verfahrens — Konstanz des Schwarzschildexponenten — zu haben, wurde nachträglich auf einem durch die Plattenmitte verlaufenden, unbelichteten Streifen eine Schwärzungsskale aufkopiert und die Intensitätsverhältnisse der Schwärzungskurve in der üblichen Weise entnommen. Die Herstellung der Intensitätsmarken wurde bei gleicher Belichtungszeit (nämlich wie die der Aufnahmen) mit einer 200 Watt-Osram-Nitralampe unter Zwischenschaltung eines Tageslichtfilters und des

---

* Mit Hilfe eines Hartmannschen Mikrophotometers aus der Werkstätte von O. Toepfer & Sohn. Als Meßkeil wurde eine photographische Kopie des Toepferschen Graukeils verwandt. Das, was G. Eberhard über den Einstellfehler bei Messungen mit dem Hartmannschen Mikrophotometer sagt, wird bestätigt. Vgl. G. Eberhard, Publ. d. Astrophys. Obs. Potsdam **26**, 22 u. 23, 1. Heft, 1926.

** Verkittetes Doppelanastigmat, dessen Einzelhälften für sich auf sphärische Abweichung, Astigmatismus und Bildwölbung korrigiert sind. (Die Koma ist in den Einzelhälften nicht voll korrigiert.) Über die Wirkung der sechs Spiegelbildchen vgl. die Messungen von E. Goldberg, l. c. S. 30.

*** Dem durch die Plattenmitte gehenden Streifen: Horizont mit angrenzenden Gletscherfeldern entspricht ein Bildwinkel von 19°.

**** K Schwarzschild, Aktinometrie, Teil A, Abh. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. (N. F.) **6**, Nr. 6, Berlin 1910. Astron. Nachr. **172**, 65, 1906, Nr. 4109. Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. **35**, 461, 1911; J. Holtsmark, ebenda **55**, 245, 1918. F. W. P. Götz, a. a. O.

gleichen bei den Aufnahmen benutzten Gelbfilters, d. h. mit Licht von annähernd gleicher spektraler Energieverteilung vorgenommen*. Beide Verfahren — das Schwarzschildsche und das interpolatorische — lieferten Zerstreuungskoeffizienten, die mit einer Genauigkeit von 10% untereinander übereinstimmten und auf keinerlei systematische Fehler schließen ließen**.

Die Intensitätsmarken wurden mit Hilfe eines Toepferschen Graukeils*** aufkopiert. Die Bestimmung der Keilkonstanten kann auf verschiedenen Wegen vorgenommen werden. Frei von systematischen Fehlern ist nur die Eichung des Keils unter denselben Versuchsbedingungen, unter denen er benutzt wird. Diese kann vorgenommen werden durch Anschluß der Keilkopie an Schwärzungsmarken bekannter Intensität, die mit Hilfe eines rotierenden Sektors**** oder Röhrenphotometers aufgedruckt werden, oder durch stufenweise Schwächung der einfallenden Strahlung in bekanntem Verhältnis durch neutrale Abschwächer (Siebgitter, Nicols†).

Im vorliegenden Fall wurde ein Röhrenphotometer benutzt. Das Prinzip dieses Instruments hat sich nach den photographisch-photometrischen Untersuchungen von G. Eberhard†† als exakt richtig erwiesen. Die Intensität des auf die photographische Platte einwirkenden Lichtes wird durch verschieden große kreisförmige, in einer Metallplatte angebrachte Öffnungen meßbar geschwächt. Die Verbindung zwischen Metallplatte und Kassette wird durch gleich weite, innen geschwärzte Röhren hergestellt, die konzentrisch um die Achse eines Zylinders angebracht sind (vgl. Fig. 1). Das der photographischen Platte zugewandte Ende der Röhre trägt eine Blende mit Öffnungen gleichen Durchmessers.

Die Maße sind folgende: Länge und äußerer Durchmesser des Röhrenkörpers 116,5 bzw. 74,5 mm, Länge und innerer Durchmesser der Röhren

---

* Herrn Prof. Dr. Lehmann, Berlin, bin ich für die leihweise Überlassung von Arbeitsmitteln seines Instituts zu Dank verbunden.

** Vgl. Fehlerbesprechung S. 779—781.

*** Im Unterschied zu den Zeissschen Keilen, die in der Durchsicht rotbraun erscheinen, sind die älteren Keile von Toepfer am dickeren Ende mehr grün durchlässig. Vgl. A. Müller, Astron. Nachr. **229**, 305, 1927, Nr. 5489.

**** H. Jakob, Ann. d. Phys. **86**, 449, 1928. Nach A. E. Weber, ebenda **45**, 801, 1914 ist die Anwendung des rotierenden Sektors zulässig; vgl. dagegen H. M. Kellner, ZS. f. wiss. Photographie **24**, 41, 1926.

† G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc. Am. **18**, 492, 1929; E. Kron, Publ. d. Astrophys. Obs. Potsdam **22**, 5. Heft, 1913, Nr. 67, S. 22.

†† G. Eberhard, a. a. O. Herrn Prof. Eberhard sei für die leihweise Überlassung des Röhrenphotometers auch an dieser Stelle gedankt. An dem astrophotometrischen Zwecken dienenden Instrument wurden keinerlei wesentliche Änderungen vorgenommen.

115,0 bzw. 5,0 mm, Durchmesser der Metallplatte bzw. Blendenplatte mit den Öffnungen 52,0 bzw. 74,5 mm, Plattenformat 5×5 cm^2.

Die 16 Öffnungen in der Metallplatte sind auf einem Kreis von 2 cm Radius angeordnet. Ihre Durchmesser wurden von G. Eberhard nicht unmittelbar, sondern auf dem Wege über ihre photographischen Kopien vermessen. Auf diese Weise wurden die wegen Irradiation und Beugung zu befürchtenden Fehler vermieden.

Da es Schwierigkeiten macht, durch Einschalten von Mattscheiben zwischen Lichtquelle und Röhrenphotometer eine gleichmäßige Lichtverteilung zu erhalten, wurde der Photometerkörper mittels eines Bajonettverschlusses auf der Achse eines Elektromotors befestigt.

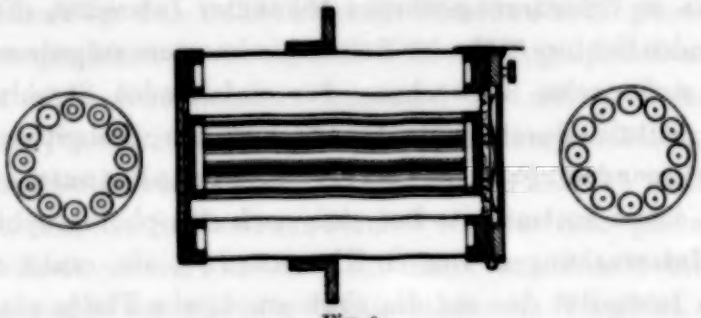


Fig. 1.

Die Schwärzung an einem bestimmten Punkt der Keilkopie wird bestimmt durch die Durchlässigkeit des Keils an der entsprechenden Keilstelle im Abstand x vom Anfangspunkt des Keils nach der Gleichung

$$I = I_0 e^{-kx} \tag{16}$$

bzw.

$$\log I = \text{const} - \alpha x, \tag{17}$$

wo $\alpha = Mk$, k der Keilgradient und M der Modul der Briggschen Logarithmen ist. Die Schwärzungskurve wird mit Hilfe der Intensitätsmarken des Röhrenphotometers erhalten. Die zu den verschiedenen Keilstellen x gehörigen relativen Intensitäten I bzw. deren Logarithmen werden der Schwärzungskurve durch Interpolation entnommen. Die graphische Darstellung der Intensitätslogarithmen in Abhängigkeit von x zeigte, daß in der Tat die lineare Beziehung zwischen $\log I$ und x erfüllt war, wie es Gleichung (17) verlangt.

Da die Keilkonstante mit der Wellenlänge variiert, wurde die Eichung im künstlichen Tageslicht unter Benutzung desselben Tageslichtfilters und der gleichen Gelbscheibe, d. h. unter annähernd den nämlichen Versuchsbedingungen durchgeführt, unter denen die Intensitätsmarken auf die Platten aufkopiert und die Aufnahmen selbst hergestellt worden waren.

Zur Eichung des Keils wurden lichthoffrei gemachte, orthochromatische Perutz-Silbereosinplatten verwendet. Trotzdem die Randteile der Platten nicht benutzt wurden — aus einer Platte $13 \times 18\,cm^2$ wurden sechs Platten $5 \times 5\,cm^2$ geschnitten —, stellte sich heraus, daß namentlich die starken Schwärzungen auf den verschiedenen Plattenstücken nicht gleich waren, was nach den Bedingungen, unter denen sie hergestellt worden waren, der Fall sein mußte. Da die Unterschiede in der Schwärzung der Marken auf ungleichmäßige Dicken der Gelatineschicht hinwiesen, wurde die maßgebliche Eichung des Keils mit Hilfe von aus Spiegelglas hergestellten Platten vorgenommen. In der Tat gingen die jetzt noch auftretenden Differenzen nicht über die zufälligen Beobachtungsfehler hinaus. Entwickelt wurde mit Eisenoxalat nach der von G. Eberhard* gegebenen Anweisung.

Bei der Verwendung der Intensitätsmarken des Röhrenphotometers zur Eichung des Keils war auf eine Fehlerquelle zu achten, die ihren Grund im photographischen Prozeß selbst hat. G. Eberhard fand, daß bei gleicher Belichtung die Schwärzung von der Größe des geschwärzten Feldes (Nachbareffekt) abhängt und zwar in dem Sinne, daß kleinere Felder unter sonst gleichen Versuchsbedingungen größere Schwärzungen annehmen als größere und daß die Differenz mit der absoluten Schwärzung zunimmt. Damit also der Keil mit Hilfe der Intensitätsmarken des Röhrenphotometers fehlerfrei geeicht werden konnte, mußte er mit einer Maske mit kreisförmigen Löchern gleichen Durchmessers wie die Öffnungen in der Blende des Röhrenphotometers versehen werden. Da bekanntlich die Messungen von Lochdurchmessern unter dem Meßmikroskop durch Beugung und Irradiation systematisch gefälscht werden, wurden von der Maske und Blende Kopien auf feinkörnigen Platten hergestellt und diese vermessen. Für die Genauigkeit, mit der die Öffnungen in der Maske des Keils bzw. der Blende des Röhrenphotometers hergestellt waren, spricht der geringe mittlere Fehler von $\pm 0{,}018\,mm$ bzw. $\pm 0{,}013\,mm$. Die Durchmesser der Intensitätsmarken schwankten jedoch infolge der unvermeidlichen Bildverbreiterung zwischen 0,551 und 0,625 mm bei den Bildern des Keils bzw. 0,591 und 0,651 mm bei der Skale des Röhrenphotometers. Stellt man die größte Schwankung in den Bildern von Keil und Röhrenphotometer von rund 0,1 mm in Rechnung und interpoliert aus Tab. 18, Spalte 2, Seite 55 der Eberhardschen Arbeit die diesem Unterschied im Bilddurchmesser

* G. Eberhard, l. c. S. 50.

entsprechende Schwärzungsdifferenz, so sieht man, daß der Nachbareffekt im ungünstigsten Falle einen systematischen Fehler von 2% hervorrufen kann, eine Abweichung, die gegenüber den anderen Fehlerquellen nicht berücksichtigt zu werden braucht*.

Bei größeren, geschwärzten Feldern äußert sich der Nachbareffekt in einer Wechselwirkung der einzelnen Bildpunkte. Benachbarte Felder einer photographischen Platte beeinflussen sich gegenseitig derart, daß die Schwärzung eines Feldes durch die angrenzenden, stärker geschwärzten Plattenteile verringert wird. Denkt man sich den Keil aus vielen schmalen, aneinanderstoßenden Streifen verschiedener Schwärzung zusammengesetzt, so wäre im Gebiet der starken Schwärzungen eine andere Keilkonstante zu erwarten als im Bereich der schwachen Schwärzungen. Durch Verwendung der erwähnten Maske zwischen Keil und photographischer Schicht ist auch diese Fehlerquelle ausgeschaltet**.

Die Elimination des Nachbareffektes aus den Aufnahmen selbst ist im vorliegenden Falle nicht möglich. Die Mehrzahl der Ziele stimmt in der Größe der geschwärzten Plattenteile mit den Intensitätsmarken nahezu überein, so daß erwartet werden darf, daß der Nachbareffekt auf sein Mindestmaß beschränkt blieb. Da ein Vergleich von einigen Platten mit ihrem Doppel, die mit Eisenoxalat bzw. Glycin entwickelt worden waren, keine systematischen Unterschiede in den Zerstreuungskoeffizienten erkennen ließ, wurden sämtliche Platten mit dem leichter zu handhabenden Glycinentwickler behandelt.

In der Zeit von Mitte Oktober bis Mitte November 1928 wurden an sechs Tagen mit guten Sichtverhältnissen insgesamt 108 photographische Aufnahmen gemacht und zwar 48 Aufnahmen auf panchromatischen Perutz-Silbereosinplatten mit Gelbfilter, der Rest auf Agfa Infrarot („Pan 302") Platten*** ohne Filter. Nur zwei Beobachtungstage — der 25. und 30. Oktober 1928 — zeichneten sich durch Konstanz der Sichtweite im Laufe des ganzen Vormittages aus. Das an den übrigen Tagen gewonnene

---

* Bei einem Durchmesser der Intensitätsmarken von nur 0,2 mm und der gleichen Durchmesserdifferenz von 0,1 mm bewirkt der Nachbareffekt jedoch einen Fehler von nahezu 10%. Ein Bilddurchmesser von 0,5 mm stellt also die untere zulässige Grenze für die Größe der Schwärzungsmarken dar.

** Wird dagegen der Keil unter den gleichen Versuchsbedingungen geeicht, z. B. ohne Maske, unter denen er später benutzt wird, so wird der Nachbareffekt in die Keilkontante mit aufgenommen und dadurch aus den weiteren Messungen eliminiert.

*** Für die freundl. Überlassung der Platten bin ich der I. G. Farbenindustrie zu Dank verbunden.

Beobachtungsmaterial ist infolge wechselnder Durchsichtigkeit der Luft (Warmluftkörper) weniger homogen und soll deshalb an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden*.

Bei der Auswertung der Aufnahmen wurden, um die durch den Nachbareffekt bedingten Fehler nach Möglichkeit zu beschränken, nur die großen Gletscherfelder, deren Bilder gleich oder nur wenig kleiner als die Schwärzungsmarken des Keils waren, photometriert. Außerdem wurden die Ziele nach gleichen Inzidenzwinkeln** der einfallenden Sonnenstrahlung geordnet. Nach der so getroffenen Auswahl*** der geeigneten Gletscherfelder blieben je nach den örtlichen Verhältnissen auf jeder Platte noch 5 bis 20 brauchbare Ziele übrig. Innerhalb eines azimutalen Bereiches von 5° lagen 3 bis 12 Sichtmarken, die bis 20 Kombinationen zur Berechnung des Zerstreuungskoeffizienten zuließen. Die auf diese Weise erhaltenen Zerstreuungskoeffizienten wurden zu einem Mittelwert zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß auch Kombinationen zwischen Zielen, deren Emanationswinkel bis 30° voneinander abwichen, innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte des Zerstreuungskoeffizienten lieferten. Nur vereinzelt traten Abweichungen bis 20% vom arithmetischen Mittelwert auf. Die überwiegende Mehrheit der Beobachtungsergebnisse wich vom Mittelwert um weniger als 14% ab. Es scheint,

---

* Eine charakteristische Wolkenaufnahme wird a. a. O. (Jahresberichte des Sonnblickvereins 1929) veröffentlicht.

** Azimut und Böschungswinkel der Gletscherfelder wurden den Spezialkarten des Kartographischen Instituts in Wien (1 : 25000 und 1 : 75000) entnommen. (Dem Sonnblickverein sei für die freundliche Überlassung des Kartenmaterials gedankt.) Dieses Verfahren leidet zunächst an der Schwierigkeit der Identifizierung der einzelnen Gletscherfelder. Bei der Entnahme und Verarbeitung der Kartenangaben muß von der Mittelwertbildung weitgehend Gebrauch gemacht werden und endlich sind die dabei zugrunde gelegten Zahlen weniger genau als bei anderen Geländeformationen: In Fels- und Gletschergebieten ist die auf 1 km² entfallende Anzahl trigonometrischer Punkte geringer (kleiner als durchschnittlich 7 Punkte auf 1 km²), Höhendifferenzen bis zu 3 m bei doppelt und mehrfach bestimmten Punkten werden zugelassen und die nach dem Augenschein ausgeführte Geländeskizzierung ist in erhöhtem Maße von der Geschicklichkeit des Mappeurs abhängig. Die Aufnahmen der Hohen Tauern aus dem Jahre 1872 — eine Reambulierung in den Jahren 1887 bis 1889 führte zu keiner wesentlichen Verbesserung — wurden nach den Bestimmungen der vorläufigen Instruktion für die militärische Landesaufnahme aus dem Jahre 1869 durchgeführt. Die Fels- und Gletschergebiete wurden aber damals als militärisch minder wichtig betrachtet.

*** Eine Korrektion der mikrophotometrischen Meßwerte (Horizonthelligkeit und scheinbare Flächenhelligkeit der Gletscherfelder) wegen der Abhängigkeit der Lichtverteilung auf der Mattscheibe vom Bildwinkel wurde nicht angebracht; Vergleichslicht ist das Horizontlicht, das an die Gletscherfelder grenzt.

daß man unter den vorliegenden Beobachtungsbedingungen* eine größere Genauigkeit nicht erreichen kann. Das Horizontlicht — seine blaue Tönung war zwar kaum merklich** — hat eine andere spektrale Zusammensetzung als das am Schnee reflektierte Sonnenlicht. Bekanntlich muß man aber bei der heterochromatischen, photographischen Photometrie mit Fehlern bis 10% rechnen***. Berücksichtigt man noch die Un-

Tabelle 1.

25. Oktober 1928, Hoher Sonnblick, 3106 m, Hohe Tauern****.

Gletscherfeld	Azimutale Entfernung vom Meridian † α	Sonnenstand †† $h_\odot$	Winkel: Blickrichtung-Sonnenstrahl φ	Plattensorte ††† und Nummer	Mittlerer Zerstreuungskoeffizient $\bar{\sigma}$
Ankogl	— 88°	24,5°	74°	P 39	0,0278
Hafnereck	— 103,5	24,5	88	P 39	0,0299
Bockrücken . . .	— 109	24,5	95	P 39	0,0216
Steinwandkaar . .	— 114	24,5	99	P 39	0,0211
Hochgall.	+ 73,5	10	128	P 22	0,0197
Hochfeiler	+ 85	10	140	P 22	0,0218
Röthspitz	+ 87,5	10	143	P 22	0,0244
Johannisberg . . .	+ 106	17,5	147	P 29, 30	0,0225
Glocknerwand ††††	+ 97,5	10,5	152	P 24	0,0235
Romariswand . . .	+ 101	10,5	154	P 24	0,0214
Racherin	+ 103,5	10,5	157	P 24	0,0285
Johannisberg . . .	+ 106	10,5	160	P 24	0,0278
Fuscher Kaarkofel.	+ 107	9	164	P 20	0,0271
Hohe Riffl	+ 109	9,5	164	P 20, 24	0,0326
Großer Bärenkofel.	+ 115	7,5	174	P 19	0,0354
Gr. Wiesbachhorn .	+ 126,5	7,5	186	P 19	0,0340

* In der fraglichen Luftschicht dürfte der auf Temperatur-, Wind- und Feuchtigkeitsschlieren zurückzuführende Anteil der optischen Trübung nicht minder stark als am Erdboden sein. Bezüglich der Inhomogenität des Luftplanktons des Havellandes vgl. F. Löhle, a. a. O.

** Im Kontrast gegen den tiefdunkelblauen Himmelsgrund. Himmelsblau Nr. 11 bis 12 (Linkesche Skale).

*** Vgl. L. S. Ornstein, Phys. ZS. 28, 688, 1927.

**** 25. Oktober 1928, 7 Uhr M. E. Z.: 526,0 mm Hg (steigend), — 2,4° C, 98% r. F., ci-str, str-cu 1, „Bodennebel" in den südlichen Tälern, Bewölkung nimmt ab, gegen Mittag zu, in der Beobachtungsrichtung ist der Horizont wolkenlos. WSW_4, abflauend.

† Westwärts: +; ostwärts: —.

†† Die Uhren wurden im allgemeinen täglich an die Normalzeit der Sternwarte Wien („Radio Wien") angeschlossen.

††† P = Perutz' panchromatische Silbereosinplatte.

†††† Die Überschreitung der Luftschicht zwischen 2800 und 3300 m in diesem Fall (3798 m) und bei einigen anderen Gletscherfeldern führt zu keinem erkennbaren, systematischen Fehler.

sicherheit in der Ermittlung des Inzidenzwinkels der Sonnenstrahlung und die durch den Nachbareffekt bedingte Fehlerhaftigkeit der Meßresultate, so sind auch die 14% überschreitenden Abweichungen verständlich.

Tabelle 2.

30. Oktober 1928, Hoher Sonnblick, 3106 m, Hohe Tauern*.

Gletscherfeld	Azimutale Entfernung vom Meridian** α	Sonnenstand $h_\odot$	Winkel: Blickrichtung-Sonnenstrahl φ	Plattensorte*** und Nummer	Mittlerer Zerstreuungskoeffizient $\bar{\sigma}$
Seichenkofel . . .	31,5°	9°	86°	I 71, 72	0,0386
Kreuzspitz	37	9	91	I 71, 72	0,0365
M. Marmarole . .	39,5	9	94	I 71, 72	0,0346
Petzeck	43	9	97	I 71, 72	0,0371
Hornkofel	54	9	108	I 71, 72	0,0309
Hochschober . . .	58	9	112	I 72	0,0252
Hochfeiler	85	16,5	122	I 75, 76	0,0294
Rothe Spitz . . .	67	8	123	I 69, 70	0,0279
Hohe Säule . . .	86,5	16,5	123	I 75, 76	0,0226
Röthspitz	87,5	16,5	124	I 75, 76	0,0242
Romariswand . . .	101	21,5	124	I 81, 82	0,0276
Böses Weibl . . .	70	8	126	I 69, 70	0,0231
Eiskögele	103	21,5	126	I 81, 82	0,0282
Glocknerwand . .	97,5	17	129	I 77, 78	0,0235
Wildgall	73	8	129	I 69, 70	0,0249
Eichham	90,5	16,5	129	I 75, 76	0,0285
Johannisberg . . .	106	21,5	129	I 81, 82	0,0268
Hochgall	73,5	8	130	I 69, 70	0,0278
Schwerteck . . .	91	16,5	130	I 75, 76	0,0291
Fuscher Kaarkofel .	107,5	21,5	130	I 81, 82	0,0311
Unholden	75	8	131	I 69, 70	0,0321
Hohenwart	93	16,5	132	I 75, 76	0,0240
Hohe Riffl	109	21,5	132	I 81, 82	0,0319
MittlererBärenkofel	111	21,5	134	I 81, 82	0,0284
Groß-Glockner . .	96	16,5	135	I 75, 76	0,0318
Saukofel	80	8	136	I 69, 70	0,0289
Romariswand . . .	101	17	136	I 77, 78	0,0294
Großer Bärenkofel .	115	21,5	138	I 81, 82	0,0273
Johannisberg . .	106	17	143	I 77, 78	0,0321
Fuscher Kaarkofel .	107,5	17	144	I 77, 78	0,0331

* 30. Oktober 1928, 7 Uhr M. E. Z.: 522,5 mm Hg (steigend), — 3,4° C, 99% r. F., ci-str 1, „Bodennebel", abnehmende Bewölkung (14 Uhr M. E. Z.: ci-str, str. 4). Horizont ungestört in der Beobachtungsrichtung. WSW_4, zunehmend. Allgemeine Wetterlage vom 26. bis 28. Oktober: Stürmischer Föhn in den Nordalpen, in den südlichen Tälern trüb und regnerisch. Schwerer Sturm mit nachfolgenden Schneefällen in den Hohen Tauern; 29. und 30. Oktober: Das Tief zieht nach Norden ab. Es klart auf.

** Westwärts.

*** I = Agfa Infrarot „Pan 302".

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Beobachtungsergebnisse vom 25. bzw. 30. Oktober 1928*. In der ersten Spalte sind die Ziele genannt, auf welche die Mittelwerte des Zerstreuungskoeffizienten eines azimutalen Bereichs von 5° bezogen sind, unter α ist die azimutale Entfernung des Zieles vom Meridian, unter $h_\odot$ der jeweilige mittlere Sonnenstand zur Beobachtungszeit, unter φ der Winkel zwischen direktem Sonnenstrahl und Blickrichtung und unter Pl. Nr. die Plattensorte (P = Perutz' panchromatische Silbereosinplatte, I = Agfa Infrarot, „Pan 302") und Nummer der Aufnahme eingetragen. Die Zerstreuungskoeffizienten $\bar{\sigma}$ sind die Mittel aus maximal 20 Kombinationen, denen 3 bis 12 Meßwerte zugrunde liegen.

Überraschend ist der hier nur als möglich** hingestellte Zusammenhang mit der Rayleighschen Zerstreuungsfunktion (vgl. Fig. 2 und 3).

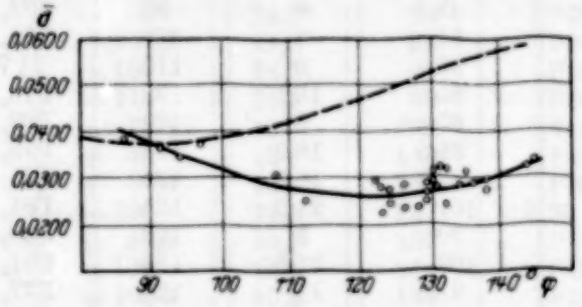


Fig. 2. Abhängigkeit des Zerstreuungskoeffizienten $\bar{\sigma}$ vom Winkel φ zwischen Blickrichtung und einfallendem Sonnenstrahl.
25. Oktober 1928, 8 bis 11 Uhr M. E. Z., Hoher Sonnblick, 3106 m, Hohe Tauern.
(--------- Rayleighsche Zerstreuungsfunktion.)

Im Falle der Gültigkeit des Rayleighschen Zerstreuungsgesetzes müßte die Zerstreuungsfunktion $z(\varphi) = z'(h_\odot, \alpha_\odot)$ dem Ausdruck

$$1 + \cos^2 \alpha_z \cos^2 h_\odot$$

proportional sein, wo φ den Winkel zwischen der Blickrichtung und dem einfallenden Sonnenstrahl, $\alpha_z = \alpha_n - \alpha_\odot$ die azimutale Entfernung des

* Der Kaltlufteinbruch von Mitte Oktober kennzeichnet das Landschaftsbild und die allgemeine Wetterlage: am 14. Oktober 1928 fiel auf dem Hohen Sonnblick 10 cm Schnee bei — 17° C. In den Hohen Tauern Neuschnee bis stellenweise unter die Baumgrenze; in den Tälern Frost (— 7 bis — 9° C) in den folgenden Tagen.

** Die Erklärung der Abhängigkeit des mittleren, räumlichen Zerstreuungskoeffizienten von der Blickrichtung durch Hinweis auf die charakteristische Wetterlage und die besondere Geländebeschaffenheit (Fluchtlinie der Täler) kann zwar nicht durch vorliegende, auf dem Hohen Sonnblick angestellte Sichtbeobachtungen gestützt werden; die Ergebnisse der Sichtschätzungen anderer Beobachter legen aber diese Schlußweise nahe. Vgl. A. Wigand, Gerlands Beitr. z. Geophys. **17**, 348, 1927; A. Peppler, Beitr. z. Phys. d. fr. Atmosph. **13**, 64, 1927.

Blickpunktes α_n vom Fußpunkt $\alpha_\odot$ des Sonnenvertikals und $h_\odot$ die Sonnenhöhe bezeichnen (vgl. Fig. 4).

Die Zusammenfassung der bisherigen Beobachtungsergebnisse berechtigt zu dem Schluß, daß die Konstanz des Zerstreuungskoeffizienten in allen Azimuten bzw. der Sichtweite* nach allen Blickrichtungen ein idealer Grenzfall ist, dem sich die bodennahen Luftschichten mehr

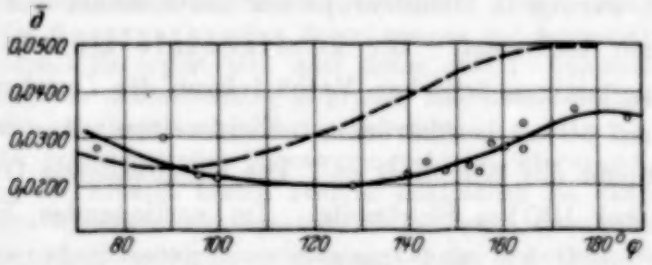


Fig. 3. Abhängigkeit des Zerstreuungskoeffizienten $\bar{\sigma}$ vom Winkel φ zwischen Blickrichtung und einfallendem Sonnenstrahl.
30. Oktober 1928, 8 bis $10^1/_2$ Uhr M. E. Z., Hoher Sonnblick, 3106 m, Hohe Tauern.
(--------- Rayleighsche Zerstreuungsfunktion.)

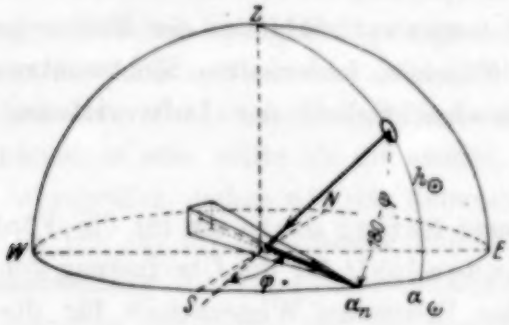


Fig. 4.

oder weniger nähern, ohne ihn je zu erreichen, mit anderen Worten, die azimutale Sichtverteilung ist von der jeweiligen Wetterlage und der örtlichen Geländebeschaffenheit abhängig und weist in Warmluftkörpern den höchsten, in Kaltluftmassen den geringsten Grad der Unsymmetrie auf.

Die hier mitgeteilten Beobachtungsergebnisse beziehen sich auf warme Luft. Der vom 11. bis 17. Oktober erfolgte Vorstoß polarer Luftmassen war aber bestimmend für die Sichtverhältnisse in der zweiten Monats-

* F. Löhle, l. c. Die Sichtschätzungen mit bloßem Auge leiden an dem Übelstand, daß es in der Regel an Zielen fehlt, die an der Sichtgrenze verschwinden. Der ursprüngliche Zweck des Wigandschen Sichtmessers, von der zufälligen, örtlichen Verteilung der Sichtmarken unabhängig zu machen, ist erreicht; fehlerfreie Beobachtungen aber, die über ein verfeinertes Verfahren der Sichtschätzung hinausgehen, lassen sich nur bei Vermeidung einiger physiologischer Fehlerquellen, die a. a. O. besprochen sind, ausführen.

hälfte. Die Kaltluft zeichnet sich bekanntlich durch geringe optische Trübung aus. Die Warmluft dagegen führt mehr Dunstteile mit sich und ist demzufolge weniger durchsichtig. Auf dem Kontinent wird der Unterschied zwischen Polar- und Tropikluft durch die zahlreichen Quellgebiete für Dunst und Staub, die Städte und Industriezentren, verwischt. Fernsichten > 100 km, die in Skandinavien* charakteristisch für die Polarluft sind, werden in Mitteleuropa nur bei starkem und andauerndem Kaltlufteinbruch beobachet. Die kontinentale Dunstentwicklung kann unter ungünstigen örtlichen Verhältnissen die Durchsichtigkeit der Polarluft bis auf 30 km herabdrücken. Sichtweiten unter 30 km gehören auf dem Kontinent der Warmluft an. Die entsprechende Grenze liegt in Skandinavien bei 100 km Sichtweite. Im vorliegenden Falle war die Sichtweite > 120 km und mangels geeigneter Sichtmarken in Entfernungen > 120 km nicht genau bestimmbar.

Die Klarstellung des Zusammenhanges zwischen Sichtweite und Bewegung der Luftkörper und die auf die Luftdruckverteilung gegründete Sichtprognose sind Gegenwartsaufgaben der Meteorologie, die durch Ablösung der bisher üblichen, fehlerhaften Sichtschätzungen durch exakte Messungen der Durchsichtigkeit der Luft wirksam gefördert werden dürften.

Herrn Geheimrat Süring danke ich für die Förderung der Arbeit, Herrn Professor Ludendorff für die Überlassung von Instrumenten, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

* Tor Bergeron, Geofysiske Publikasjoner **5**, Nr. 6, Oslo 1928.

Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. IV*).

Von **B. Trumpy**, z. Z. in Kopenhagen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Es wird über die Resultate einer experimentellen Bestimmung der Intensitätsverhältnisse der Lithiumhauptserienlinien berichtet. Diese Untersuchung wurde angestellt, um die Hargreavesschen Berechnungen der Intensitäten der Lithiumlinien nachzuprüfen. Es ergibt sich aber keine gute Übereinstimmung. Um die Genauigkeit der Intensitätsberechnung zu prüfen, sind neue numerische Rechnungen nach einer neuen Methode ausgeführt. Es zeigt sich, daß die Hartreesche Methode wohl die experimentellen Eigenwerte recht gut wiedergibt, daß die Intensitätsbestimmung der höheren Linien aber so empfindlich ist, daß die durch diese Methode erreichte Näherung nicht genügt, um die Intensitäten richtig wiedergeben zu können. Die experimentelle Untersuchung hat das bemerkenswerte Resultat gegeben, daß $\frac{f_n}{f_{n+1}}$ (n Gliednummer) mit wachsendem n bei $n = 2$ ein Minimum durchläuft. Dies Ergebnis wird von der Theorie qualitativ gut wiedergegeben.

1. Einleitung. Kürzlich hat J. Hargreaves** die Intensitäten der Hauptserienlinien des Lithiums bis zum dritten Glied berechnet, und es ergab sich hierbei das recht eigentümliche Resultat, daß die dritte Linie wesentlich intensiver sein sollte als die zweite. Um dieses interessante Ergebnis nachzuprüfen, haben wir mit liebenswürdiger Erlaubnis von Prof. N. Bohr im Institut für theoretische Physik, Kopenhagen, mit der hiesigen Gitteraufstellung das Intensitätsverhältnis der zweiten zur dritten Linie in Absorption gemessen; und um weiter nachzuprüfen, ob die theoretische Aussage wirklich reell sei oder auf eine nicht hinreichende Genauigkeit bei der numerischen Lösung der Schrödingergleichung zurückzuführen wäre, haben wir eine erneute numerische Berechnung der Intensitäten der Lithiumlinien durchgeführt. Hierüber wird in dem letzten Teil dieser Arbeit berichtet.

2. Experimentelles. Die Messungen des Intensitätsverhältnisses der Lithiumlinien 3233 Å und 2741 Å wurden nach früher beschriebenen photometrischen Methoden*** in Absorption ausgeführt. Das Absorptionsrohr war aus Stahl hergestellt, ungefähr 70 cm lang und an den Enden mit Wasserkühlungen versehen. Um zu rasche Destillation des Lithiumdampfes nach den Enden des Rohres während des Versuchs zu verhindern, wurde das Rohr mit Argon als Fremdgas von 30 bis 60 cm Druck ge-

* Vorgelegt in der Skandinavischen Naturforschersitzung 26. August 1929.

** J. Hargreaves, Proc. Camb. Phil. Soc. **25**, 75, 1929.

*** B. Trumpy, Kgl. Norske Vid. Selsk. Skrifter. **1**, 1927.

füllt. Als Spektrograph wurde teils ein großes 6 m-Konkavgitter mit 14400 Strichen/inch, teils ein kleineres Gitter mit 7200 Strichen/inch angewandt. Das große Gitter hatte in erster Ordnung eine Dispersion auf ungefähr 2,5 Å/mm. Mit dem kleineren Gitter wurde in zweiter und dritter Ordnung gearbeitet, und die Dispersion war hier in zweiter Ordnung 5 Å/mm.

Fig. 1 ist ein Lithiumabsorptionsspektrum (1. Ordnung) mit einem Mg-Funken als kontinuierlichem Hintergrund. Die zu untersuchenden

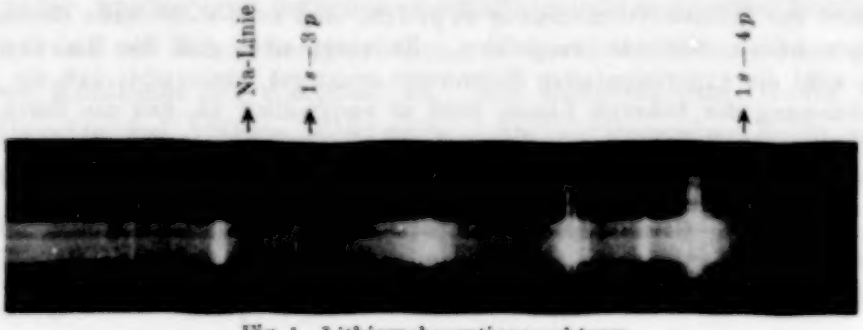


Fig. 1. Lithiumabsorptionsspektrum.

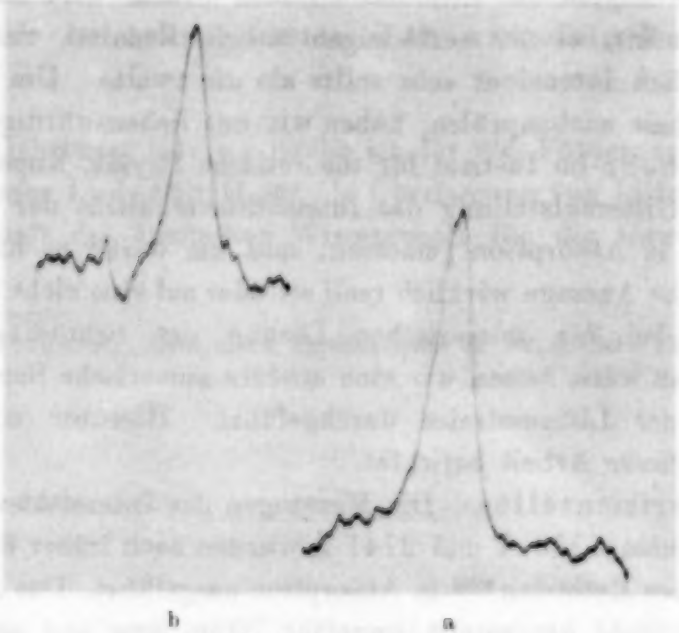


Fig. 2. Photometerkurven.

Linien $1s - 3p$ und $1s - 4p$ sind gut sichtbar. Die Intensitätsmarken wurden in früher beschriebener Weise hergestellt und die Platten mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer ausgemessen. Fig. 2 gibt zwei Photometerkurven wieder: a) ist die zweite, b) die dritte Lithiumhauptserienlinie.

Die f-Werte der Linien werden folgendermaßen bestimmt:

$$f_k = \frac{4\,m\,\nu_k}{N\,e^2} \int n\,\varkappa\,d\,\nu,$$

wo der Absorptionskoeffizient durch

$$n\,\varkappa = \frac{\lambda_k}{4\,\pi\,l} \ln \frac{J_0}{J}$$

definiert wird.

Wir geben das nach dieser Methode bestimmte Verhältnis der f-Werte der zweiten zur dritten Linie aus fünf Versuchen wieder:

$$\frac{f_2}{f_3} = 1{,}21, \quad 1{,}19, \quad 1{,}29, \quad 1{,}13, \quad 1{,}20.$$

f_2 ist also im Mittel 1,2mal größer als f_3.

Es ist auffallend, daß das Verhältnis f_2/f_3 kleiner ist als die Verhältnisse f_3/f_4 und f_4/f_5 nach unseren früheren Versuchen. Die frühere Bestimmung* des Verhältnisses f_3/f_4 wurde mit einem Quarzspektrograph ausgeführt, der eine recht kleine Dispersion im Gebiet der dritten Linie hatte. Wir haben darum das Verhältnis f_3/f_4 nochmals, mit den hiesigen besseren Hilfsmitteln gemessen und erhalten den Wert $f_3/f_4 = 1{,}7$. Es gibt also hier wirklich eine gewisse Unregelmäßigkeit in der Variation der f-Werte mit wachsender Gliednummer, und wir haben hiermit das recht interessante Ergebnis gefunden, daß das Verhältnis f_n/f_{n+1} (n Gliednummer) bei der Lithiumhauptserie mit wachsendem n durch ein Minimum bei $n = 2$ geht, während bei allen anderen bis jetzt untersuchten Serien dies Verhältnis mit wachsenden n regelmäßig absinkt (bis 1). Es scheint uns ein gutes Beispiel der Leistungsfähigkeit der Wellenmechanik zu sein, daß sie wirklich imstande sind, diese Tatsache — vorläufig wenigstens qualitativ — wiederzugeben. Dies werden wir in dem nächsten Paragraphen besprechen.

3. Über die Berechnung der Linienintensitäten. Die Berechnungen der Linienintensitäten von Hargreaves haben das folgende Resultat gegeben (Tabelle 1):

Tabelle 1.

Gliednummer	f
1	0,70
2	0,0104
3	0,0147

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **44**, 575, 1927.

Dies steht im Widerspruch mit unseren Meßresultaten, welche zeigen daß die zweite Linie stärker als die dritte Linie ist. Es ist also zweckmäßig, zu untersuchen, welche Genauigkeit man durch die Hartreesche Methode bei der Bestimmung der Linienintensitäten erreichen kann, um festzustellen, ob dieser Widerspruch nur auf die Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen ist, oder ob man hier vor einer tiefgehenden Schwierigkeit steht.

Wie früher hervorgehoben, ist die Berechnung der Intensitäten der höheren Linien (von Gliednummer 2 an) mit besonderer Ungenauigkeit verbunden. Das intensitätsbestimmende Matrizenelement besteht aus einem positiven und einem negativen Betrag, die ungefähr von derselben Größe sind. Die genaue Durchführung dieser Differenzbestimmung erfordert eine auf strengster Genauigkeit beruhende Methode. Es fragt sich aber jetzt, ob die Hargreavesschen Berechnungen mit der zu fordernden Genauigkeit durchgeführt sind, ja ob es wirklich überhaupt möglich ist, mit einem recht ungenau bekannten Felde die Intensitätsbestimmung mit zufriedenstellender Genauigkeit durchzuführen.

Zuerst wollen wir darauf aufmerksam machen, daß die Hargreavesschen numerischen Berechnungen mit den theoretischen (nach Hartree) bestimmten Eigenwerten ausgeführt sind. Da diese theoretischen Eigenwerte recht erheblich von den experimentellen abweichen, scheint diese Tatsache wegen der Empfindlichkeit der Intensitätsbestimmung schon von vornherein bedenklich. In Tabelle 2 findet man die von Hargreaves theoretisch bestimmten Eigenwerte mit den experimentellen verglichen. Es treten Abweichungen bis ungefähr 10 % auf.

Tabelle 2.

Zustand	Eigenwerte nach Hargreaves	Eigenwerte beobachtet
2_1	0,3560	0,3964
2_2	0,2518	0,2606
3_2	0,1117	0,1145
4_2	0,0628	0,0640
5_2	0,0401	0,0408

Wir haben, um diese Tatsache zu prüfen, nach einer Methode von Størmer neue numerische Berechnungen ausgeführt, und es zeigte sich hierbei, daß eine recht kleine Variation in den Eigenwerten erhebliche Differenzen in den berechneten Intensitäten bewirkt. Es scheint deshalb am besten — wenn auch theoretisch gar nicht zufriedenstellend — die Intensitäten so zu berechnen, daß man mit den experimentellen Eigen-

werten in die Schrödingergleichung eingeht und diese bei großen Radien löst, wonach eine genaue numerische Integration nach kleineren Radien folgt.

Die Schrödingergleichung ist für unseren Fall:

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R = 0, \tag{1}$$

wo

$$B = \frac{2Q}{\varrho} \ (Q \text{ Atomfeld}) \quad \text{und} \quad C = -k(k-1) \quad \text{oder} \quad -l(l+1)$$

ist. Diese Gleichung hat in großem Abstand ϱ vom Kern die asymptotische Lösung

$$W_{\varkappa\mu} \sim e^{-\frac{1}{2}\chi}\chi^{\varkappa}\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{\mu^2 - (\varkappa - \frac{1}{2})^2\} \cdots \{\mu^2 - (\varkappa - n + \frac{1}{2})^2\}}{n!\,\chi^n}\right] \tag{2}$$

wo

$$\chi = 2\sqrt{-A}\,\varrho \quad \text{und} \quad \varkappa = \frac{B}{2\sqrt{-A}} \quad \text{ist.}$$

Wir gehen von dieser Lösung aus. Wir teilen weiter unsere ϱ in Intervalle $\Delta\varrho = 0{,}1$ auf und definieren

$$\left.\begin{aligned} \Delta R &= R_{k+1} - R_k, \\ \Delta^2 R &= \Delta R_{k+1} - \Delta R_k. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Weiter setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \xi_k &= R_k''(\Delta\varrho)^2 \\ \text{und} \quad \Delta\xi_k &= \xi_{k+1} - \xi_k, \\ \Delta^2\xi_k &= \Delta\xi_{k+1} - \Delta\xi_k, \\ \Delta^3\xi_k &= \Delta^2\xi_{k+1} - \Delta^2\xi_k. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Wir können dann die folgende Tabelle konstruieren:

Tabelle 3.

ϱ	R	ΔR	$\Delta^2 R$	ξ	$\Delta\xi$	$\Delta^2\xi$	$\Delta^3\xi$	$\Delta^4\xi$
ϱ_{n-3}	R_{n-3}	—	$\Delta^2 R_{n-4}$	ξ_{n-3}	—	$\Delta^2\xi_{n-4}$	—	$\Delta^4\xi_{n-5}$
ϱ_{n-2}	R_{n-2}	ΔR_{n-3}	$\Delta^2 R_{n-3}$	ξ_{n-2}	$\Delta\xi_{n-3}$	$\Delta\xi_{n-3}$	$\Delta^3\xi_{n-4}$	$\Delta^4\xi_{n-4}$
ϱ_{n-1}	R_{n-1}	ΔR_{n-2}	$\Delta^2 R_{n-2}$	ξ_{n-1}	$\Delta\xi_{n-2}$	$\Delta\xi_{n-2}$	$\Delta^3\xi_{n-3}$	$\Delta^4\xi_{n-3}$
ϱ_n	R_n	ΔR_{n-1}	$\Delta^2 R_{n-1}$	ξ_n	$\Delta\xi_{n-1}$	—	$\Delta^3\xi_{n-2}$	—

Wir berechnen nach der asymptotischen Lösung (2) 5 verschiedene R mit $\Delta\varrho = 0{,}1$. Danach bestimmen wir die ΔR und $\Delta^2 R$ und nach unserer Differentialgleichung auch ξ_n:

$$\xi_n = -\left(A + \frac{B}{\varrho} + \frac{C}{\varrho^2}\right) R_n (\Delta\varrho)^2. \tag{5}$$

So lassen sich auch die $\Delta\xi$, $\Delta^2\xi$, $\Delta^3\xi$ und $\Delta^4\xi$ finden, und durch die charakteristische Gleichung dieser numerischen Methode:

$$\Delta^3 R_{n-1} = \xi_n + \tfrac{1}{12}[\Delta^2\xi_{n-2} + \Delta^3\xi_{n-3} + \tfrac{19}{20}\Delta^4\xi_{n-4}] \qquad (6)$$

machen wir dann einen Schritt $\Delta\varrho$ weiter, indem die $\Delta^3 R$ nach dieser Gleichung bestimmt sind.

Es zeigt sich, daß diese Methode für unser Problem sehr gut geeignet ist, und sie führt im Vergleich mit den früher angewandten Methoden recht schnell zum Ziel. Wir haben bei unseren Berechnungen das Hargreavessche Atomfeld angewandt, das wohl prinzipiell besser als das von uns früher nach halbklassischen Methoden berechnete Feld ist. Jedoch mußte das Feld ein wenig abgeändert werden, um den Grenzbedingungen bei $\varrho = 0$ zu genügen.

Es zeigt sich jetzt, daß, wenn die experimentellen Eigenwerte angewandt werden, die Eigenfunktionen recht erheblich von den Hargreavesschen abweichen, auch im Gebiete, wo das Feld ein Coulombfeld ist. Werden diese neuen Eigenfunktionen der Zustände 3_2 und A_2 jetzt mit der Hargreavesschen Eigenfunktion des Ausgangszustands kombiniert und daraus die Matrizenquadrate

$$\left(\int_0^\infty \varrho\, R_{2_1},\, R_{3_2}\, d\varrho\right)^2 \quad \text{und} \quad \left(\int_0^\infty \varrho\, R_{2_1},\, R_{4_2}\, d\varrho\right)^2$$

gebildet, so zeigt sich, daß der f-Wert für die zweite Linie um ungefähr 400 % vergrößert wird, für die dritte Linie nur um ungefähr 100 %. Damit hat man schon den richtigen Gang der Intensitäten mit wachsender Gliednummer.

Hier ist jedoch zu bemerken, daß die Hargreavessche Eigenfunktion des Ausgangszustandes durch Einführung des richtigen Eigenwertes auch geändert werden muß. Geschieht das, so gehen die f-Werte der Linien 2 und 3 wieder in dieselbe Größenordnung, die Hargreaves gefunden hat, zurück, und zwar sind sie ungefähr gleich groß. Durch einen Zufall ist also der f-Wert der zweiten Linie von Hargreaves ungefähr richtig wiedergegeben, die Ungenauigkeit der Methode hat aber bewirkt, daß fälschlich die dritte Linie bedeutend stärker gefunden ist als die zweite. Um die Empfindlichkeit der Methode gegenüber Variationen in den Eigenwerten näher zu untersuchen, haben wir zum Beispiel den Eigenwert des 3_2-Zustandes $E = 0{,}1145$ um 4 in der vierten Dezimale geändert und mit dieser Zahl die Berechnung der Eigenfunktion des Zustands aufs neue durchgeführt. Es zeigt sich, daß die Intensität bei dieser kleinen Eigenwertänderung schon um 10 % abgeändert wird. Unsere

Berechnungen zeigen also, daß die Hartreesche Methode wohl die Eigenwerte und das diesen Eigenwerten entsprechende Atomfeld ungefähr richtig wiedergibt, die erreichte Annäherung genügt aber gar nicht, um auch die Intensitäten der höheren Linien richtig wiedergeben zu können.

Die Empfindlichkeit der Methode zeigt sich auch gegen kleine Variationen im angewandten Atomfeld. Das theoretisch beste Atomfeld wird zurzeit nach der Hartreeschen Methode bestimmt. Die anderen öfters angewandten Methoden der Feldbestimmung, z. B. die Methoden von Thomas, Kramers oder Pauling, geben das Feld, wie Hartree* gezeigt hat, recht ungenau wieder. Von diesen Methoden scheint die Paulingsche die beste zu sein, während zwischen den anderen und dem Hartreeschen Feld erhebliche Divergenzen bestehen. Ich möchte hier bezüglich der von uns früher berechneten Intensitäten der Lithiumlinien betonen, daß ein approximatives halbklassisches Atomfeld bei diesen Berechnungen angewandt ist, und daß die Intensität der zweiten Linie ganz ungenau angegeben ist. Für die erste, sehr starke Linie dürfte der früher gefundene f-Wert $f = 0{,}723$ recht genau sein. Für die zweite Linie bekommen wir jetzt $f = 0{,}0080$ und für die dritte Linie $f = 0{,}0075$. Wir haben bei diesen erneuten Berechnungen, wie erwähnt, das von Hargreaves angegebene, nach Hartree bestimmte Atomfeld angewandt und zwischen den aufgegebenen Werten interpoliert. Wegen der großen Empfindlichkeit der Methode gegenüber kleinen Änderungen in dem angewandten Atomfeld, bezüglich der schwachen höheren Linien, ist aber die Genauigkeit innerhalb 10 % kaum zu verbürgen. Es ist aber sehr erfreulich, daß die Unregelmäßigkeit in der Variation der f-Werte mit wachsenden n von der Theorie qualitativ gut wiedergegeben wird.

Bezüglich der Intensitätsbestimmung der höheren Serienlinien möchten wir gern nochmals betonen, daß diese nicht nach der Hartreeschen Methode mit den dieser Methode entsprechenden Eigenwerten ausgeführt werden darf. Man muß unbedingt mit den experimentellen Eigenwerten in die Schrödingergleichung eingehen, und die Empfindlichkeit der Methode gegenüber kleinen Variationen im angewandten Atomfeld macht die Forderung nötig, daß man mit einem theoretisch wohlbegründeten Atomfeld mit größtmöglicher Näherung arbeitet. Schon bei Lithium, wo das Atomfeld in einem recht kleinen Abstand vom Kern in ein Wasserstoffeld übergeht, darf man ein approximatives halbklassisches Feld nicht anwenden. Bei den höheren Elementen wie Na und Rb, wo

* D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

das nichtcoulombsche Feld über einen wesentlichen Bereich der intensitätsbestimmenden Eigenfunktion reicht, sind die Schwierigkeiten selbstverständlich noch größer, und eine zuverlässige Intensitätsbestimmung der höheren Linien mit Hilfe eines approximativen Feldes ist zurzeit kaum zu erreichen.

4. Über den f-Summensatz. Wir gehen von unserem früher bestimmten Wert für $f_1 = 0{,}723$, der eine überwiegende Rolle gegenüber den anderen f-Werten spielt, aus, summieren dazu die Werte von f_2 und f_3 und dazu noch $\sum_{n=4}^{\infty} f$, die nach unseren früheren Versuchen und dem $1/n^3$-Gesetz bestimmt wird. Für das kontinuierliche Spektrum haben wir früher*

$$\int_0^{\infty} \frac{df}{dE}\, dE = 0{,}24$$

in recht guter Übereinstimmung mit Hargreaves gefunden. Wir erhalten dann den f-Summensatz in der folgenden Form:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f + \int_0^{\infty} \frac{df}{dE}\, dE = 0{,}99.$$

Zusatz bei der Korrektur. Nach der Beendigung dieses Aufsatzes hat W. Prokofjew einige Berechnungen der Intensitäten der vier ersten Natriumhauptserienlinien veröffentlicht**, und hat eine recht gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen Werten und neuen zusammen mit A. Filippov ausgeführten Messungen gefunden. Hierzu möchte ich gern einige Bemerkungen hinzufügen: Wie oben bemerkt, sind die Intensitäten der höheren Linien — wegen der Kleinheit der Differenz $\int \varrho\, R_3, R_{n_k}\, d\varrho$ — sehr empfindlich gegen kleine Variationen der Eigenfunktionen und darum auch von dem angewandten Atomfeld recht stark abhängig. Herr Prokofjew hat mir in liebenswürdigster Weise näheres über die von ihm bestimmten Eigenfunktionen sowie das angewandte Atomfeld brieflich mitgeteilt. Er hat das Atomfeld nach der halbklassischen Methode von Kramers bestimmt, und ein Vergleich zwischen dem von Hartree*** bestimmten Natriumatomfeld und dem halbklassischen Felde nach Prokofjew zeigt — wie erwartet —, daß zwischen beiden erhebliche Divergenzen bestehen.

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **54**, 372, 1929.

** A. Filippov und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

*** D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 130, 1928.

So haben wir das von Prokofjew berechnete Q-Feld in ein Hartreeschen Z-Feld umgerechnet und die beiden in Fig. 3 zum Vergleich eingetragen. Wenn Z_p die Ladung bedeutet, die an der Stelle des Kerns angebracht bei dem Radius ϱ dasselbe Potential wie das Feld geben würde, so ist

$$Z_p = \frac{Q}{\varrho} = \varrho\, v.$$

Der Hartreesche Z-Wert ist die Ladung, die an der Stelle des Kerns angebracht, dasselbe Feld bei dem Radius ϱ wie das Atomfeld selbst geben würde, und ist deshalb so definiert:

$$Z = -\varrho^2 \frac{dv}{d\varrho},$$

d. h.

$$Z = Z_p - \frac{dZ_p}{d\varrho}\varrho.$$

Fig. 3 zeigt, daß die Z-Werte von Hartree und Prokofjew speziell bei $\varrho = 1$ beträchtlich voneinander abweichen. Besonders wichtig für eine numerische Integration von großen bis kleinen ϱ-Werten ist die Tatsache, daß das Hartreefeld bei $\varrho = 3$ und aufwärts als ein Coulombfeld angesehen werden darf, während das von Prokofjew angewandte Feld zuerst bei $\varrho = 7$ coulombsch wird.

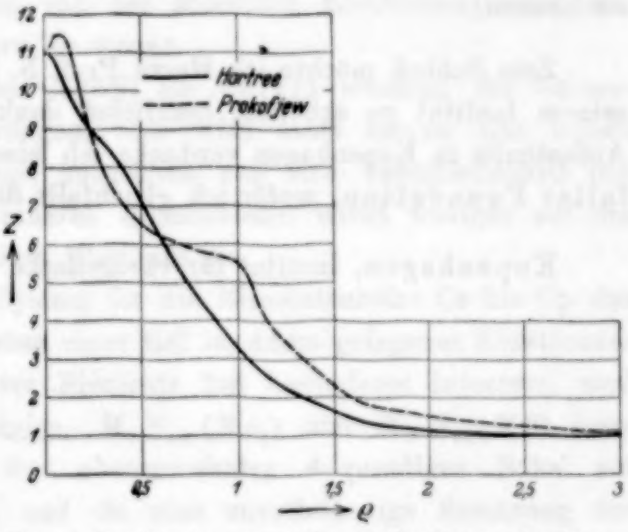


Fig. 3. Das Natriumatomfeld nach der Hartreeschen und der approximativen Kramerschen Methode.

Die Divergenzen zwischen dem von Prokofjew angewandten Feld und einem Hartreeschen Feld sind in dem großen Gebiet von $\varrho = 7$ bis $\varrho = 0{,}6$ ganz bedeutend, und gehen in diesem Gebiet überall in derselben Richtung. Eine neue numerische Berechnung mit Hilfe des theoretisch besser begründeten Hartreeschen Feldes anstatt eines halbklassischen Feldes würde deshalb sicher die Prokofjewschen Eigenfunktionen erheblich abändern.

Dieses Verhältnis in Verbindung mit der ungeheueren Empfindlichkeit der Intensitäten gegen kleine Variationen in den Eigenfunktionen

erhebt recht starke Einwände gegen die Beweiskraft der Prokofjewschen Berechnungen für die höheren Linien.

Vorläufig werden wir nur als ein Beispiel der Empfindlichkeit der Methode erwähnen, daß wenn die Eigenfunktion des Ausgangszustands (3_1) nur so wenig geändert wird, daß der Schnittpunkt mit der ϱ-Achse — der eben im unsichersten Teil des Feldes, bei $\varrho = 1$, liegt — um $\Delta\varrho = 0{,}05$ verschoben wird, so kann sich dabei die Intensität der vierten Linie leicht um 30 % abändern. Solche kleine Abweichungen der Eigenfunktionen sind auch — durch Ersatz des halbklassischen Feldes — mit einem Hartreefeld sehr wahrscheinlich, und soweit wir vorläufig überblicken können, wird die Anwendung eines Hartreeschen Feldes die Eigenfunktionen derart abändern, daß die f-Werte alle etwas größer herauskommen werden. Für die höheren Linien kann diese Vergrößerung prozentisch sehr bedeutungsvoll werden.

Wenigstens ist eine neue numerische Berechnung der Intensitäten der Natriumlinien mit Anwendung eines Hartreeschen Atomfeldes unbedingt nötig, und wir hoffen, bald auf dieses Thema zurückkommen zu können.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. N. Bohr für die Erlaubnis, in seinem Institut zu arbeiten, herzlichst danken. Die Möglichkeit eines Aufenthalts in Kopenhagen verdanke ich einem Stipendium der Rockefeller Foundation, wofür ich gleichfalls danken möchte.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik, Juli 1929.

Die M-Serie der seltenen Erden.

Von **Ernst Lindberg** in Upsala.

(Eingegangen am 3. August 1929.)

Die M-Linien $M_{III}N_V$, $M_{IV}N_{VI}$, M_VN_{VII} und M_VN_{III} sowie Satelliten der Linien $M_{IV}N_{VI}$ und M_VN_{VII} sind für die Elemente Ce (58) bis Cp (71) ausgemessen. Die Aufspaltung der M_VN_{VII}- und $M_{IV}N_{VI}$-Linien ist studiert und der Elektronenverteilung nach Stoner gegenübergestellt worden.

Das Einordnen der seltenen Erden in das periodische System bot lange große Schwierigkeiten dar. Erst durch Bohrs Atomtheorie wurden die eigentümlichen konstitutiven Verhältnisse, die diese Elementengruppe charakterisieren, klargelegt und sie in das periodische System eingeordnet. Eine der bezeichnendsten Eigenschaften der seltenen Erden ist, daß ihr chemischer Charakter sich nur wenig von Element zu Element ändert. Die Erklärung dafür liegt in der Elektronenkonfiguration, die nach Bohr die seltenen Erden kennzeichnet. Die chemischen Eigenschaften eines Elements werden vor allem von der äußersten Elektronengruppe, den sogenannten Valenzelektronen, bestimmt.

In der Elementenreihe Ce (58) bis Cp (71) erfahren die Valenzelektronen keine Veränderungen, hier wird statt dessen eine innere Quantenbahn, die 4_4-quantige, ausgebaut, und eine Verschiedenheit der Elektronenbesetzung einer inneren Quantenbahn wirkt weniger auf die chemischen Eigenschaften eines Elements ein.

In dem periodischen System ist die Elementenreihe Ce bis Cp das extremste Beispiel vom Ausbau einer tief im Atom gelegenen Elektronengruppe. Die M-Serie dieser Elemente hat besonderes Interesse, weil die beiden stärksten M-Linien, M_VN_{VII} ($M\alpha_1$) und $M_{IV}N_{VI}$ ($M\beta$) beim Elektronenübergang von der obenerwähnten 4-quantigen Bahn auf eine 3-quantige entstehen, und da eine unvollständige Besetzung der 4-quantigen Bahn eine Aufspaltung der $M\alpha$- und $M\beta$-Linien verursacht.

Nach Stoner sind die Elektronen in der 4_4-Gruppe in zwei Untergruppen, die $4_{4,3}$- und $4_{4,4}$-Untergruppe, aufgeteilt. Die Verteilung geht aus der Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

$n_{k,j}$	Cp	Yb	Tm	Er	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Il	Nd	Pr	Ce
$4_{4,3}$ (N_{VI})	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5	4	3	2	1
$4_{4,4}$ (N_{VII})	8	7	6	5	4	3	2	1						

n ist die Hauptquantenzahl, k die Nebenquantenzahl und j die innere Quantenzahl. Die maximale Besetzungszahl ist nach Stoner gleich $2j$.

Nach Stoners Elektronenverteilung kann man also eine Aufspaltung der $M_{\text{V}} N_{\text{VII}}$-Linie von Yb an und der $M_{\text{IV}} N_{\text{VI}}$-Linie von Sm an erwarten.

Die vorliegende Untersuchung umfaßt die Elemente Ce bis Cp mit Ausnahme von Tm und Il, und ist eine Fortsetzung und Erweiterung einer früheren Untersuchung in der M-Serie, welche die Elemente U bis Gd umfaßt.

Die Untersuchung wurde mit einem Hochvakuumpräzisionsspektrographen vom Siegbahntypus ausgeführt. Sein Radius war 139,3 mm. Als Kristall wurde Glimmer, $\log 2d = 1{,}297\,87$ *, angewandt. Die Expositionszeit betrug 1 bis 5 Stunden mit einmaliger oder mehrmaliger Erneuerung des Antikathodenstoffes. Der Antikathodenstoff bestand aus Sulfaten der Elemente Cp, Yb, Er, Ho, Dy, Gd, Sm und Nd, Oxyden der Elemente Tb und Eu, und dem Chlorid des Elements Pr. Bei sämtlichen Aufnahmen wurde eine Oxydkathode benutzt. Die Stromstärke war 15 bis 20 mA und die Spannung meistens ungefähr die doppelte Anregungsspannung. Bei der Aufnahme von Wellenlängen, größer als die der K-Absorptionskante des Aluminiums, wurden zwei sehr dünne (0,5 μ dicke) Aluminiumfolien als Schutz gegen das optische Licht angewandt, während ein gefärbtes Celluloidhäutchen bei der Aufnahme von Wellenlängen, kürzer als die erwähnte Absorptionskante, benutzt wurde.

Die Spektrogramme wurden nach der Fadenkreuzmethode aufgenommen. Die Nullage des Fadenkreuzes wurde durch Aufnahme der $K K_{\beta_1}$-Linie bestimmt, $\lambda = 3446{,}79$ X-E. **.

Bei der Ausmessung wurde die Lage der Linien im Verhältnis zu dem Bilde des Fadenkreuzes ermittelt. Der Abstand der wohldefinierten Linien vom Fadenkreuz wurde auf 0,05 mm ermittelt, was einer Genauigkeit von $\pm$ 3 X-E. entspricht. Die diffusen und breiten Linien wurden dagegen im allgemeinen auf 0,1 mm ausgemessen. Die Resultate sind in den Tabellen 2 bis 13 zusammengestellt. Φ bezeichnet die Lage des Fadenkreuzes, a (in mm) ist der Abstand der Linie vom Fadenkreuz, mit + bezeichnet, wenn die Linie auf der langwelligen Seite des Kreuzes, mit —, wenn sie auf seiner kurzwelligen Seite liegt. $\Delta\varphi$ ist der Winkelwert, der dem Abstand a entspricht. Die Tabellen 14 bis 16 enthalten eine Zusammenstellung der Werte von λ, $\frac{\nu}{R}$ und $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.

* Axel Larsson, Experimentelle Untersuchungen über die Dispersion der Röntgenstrahlen. Diss. Upsala, 1929, S. 51.

** Axel Larsson, ebenda, S. 51 (Zusatz).

Tabelle 2. Cassiopeium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
37	$M_{III}N_V$	39° 44,4′	± 0	± 0°	19° 52,2′	6 748
32	β'	46 24,4	— 4,0	— 1 38,7′	22 22,8	7 555
32	$M_{IV}N_{VI}$	46 24,4	— 3,6	— 1 28,8	22 27,8	7 586
32	α'	46 24,4	— 0,5	— 0 12,3	23 6,0	7 790
32	M_VN_{VII}	46 24,4	± 0	± 0	23 12,2	7 823
33	M_VN_{VII}	48 29,4	— 5,05	— 2 4,6	23 12,4	7 824
31	M_VN_{III}	60 44,4	+ 0,15	+ 0 3,7	30 24,0	10 017

Tabelle 3. Ytterbium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
35	$M_{III}N_V$	41° 19,4′	+ 0,05	+ 0° 1,2′	20° 40,3′	7 009
26	β'	48 19,4	— 4,05	— 1 39,9	23 19,7	7 863
26	$M_{IV}N_{VI}$	48 19,4	— 3,60	— 1 28,8	23 25,3	7 892
26	α'	48 19,4	— 0,5	— 0 12,3	24 3,5	8 094
26	α_I	48 19,4	— 0,05	— 0 1,2	24 9,1	8 124
26	α_{II}	48 19,4	+ 0,2	+ 0 4,9	24 12,1	8 140
27	M_VN_{III}	63 34,4	± 0	± 0	31 47,2	10 458

Tabelle 4. Erbium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
36	$M_{III}N_V$	44° 34,4′	± 0	± 0°	22° 17,2′	7 530
20	β'	52 39,4	— 4,2	— 1 43,6′	25 27,9	8 537
20	$M_{IV}N_{VI}$	52 39,4	— 3,6	— 1 28,8	25 35,3	8 576
20	α_I	52 39,4	— 0,4	— 0 9,9	26 14,7	8 781
20	α_{II}	52 39,4	+ 0,1	+ 0 2,5	26 20,9	8 813
20	α_{III}	52 39,4	+ 0,4	+ 0 9,9	26 24,6	8 832
40	M_VN_{III}	69 44,4	— 0,05	— 0 1,2	34 51,6	11 348

Tabelle 5. Holmium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
34	$M_{III}N_V$	46° 19,4′	+ 0,6	+ 0° 14,8′	23° 17,1′	7 849
21	β'	55 9,4	— 4,5	— 1 51,0	26 39,2	8 907
21	$M_{IV}N_{VI}$	55 9,4	— 3,85	— 1 35,0	26 47,2	8 948
21	α_I	55 9,4	— 0,8	— 0 19,7	27 24,8	9 142
21	α_{II}	55 9,4	— 0,1	— 0 2,5	27 33,4	9 186
21	α_{III}	55 9,4	+ 0.3	+ 0 7,4	27 38,4	9 211
22	M_VN_{III}	73 14,4	— 0,05	— 0 1,2	36 36,6	11 839

Tabelle 6. Dysprosium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
28	$M_{III}N_V$	48° 19,4′	± 0	± 0°	24° 9,7′	8 127
30	β'	57 29,4	— 3,85	— 1 35,0′	27 57,2	9 307
30	$M_{IV}N_{VI}$	57 29,4	— 3,25	— 1 20,2	28 4,6	9 345
30	α_I	57 29,4	— 0,45	— 0 11,1	28 39,1	9 520
30	α_{II}	57 29,4	± 0	± 0	28 44,7	9 548
30	α_{III}	57 29,4	+ 0,5	+ 0 12,3	28 50,8	9 580
30	α_{IV}	57 29,4	+ 1,0	+ 0 24,7	28 57,0	9 611
29	M_VN_{III}	77 19,4	— 0,05	— 0 1,2	38 39,1	12 401

Tabelle 7. Terbium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
24	$M_{III}N_V$	50° 34,4′	— 0,2	— 0° 4,9′	25° 14,7′	8 468
23	β'	60 9,4	— 3,8	— 1 33,8	29 17,8	9 716
23	$M_{IV}N_{VI}$	60 9,4	— 2,8	— 1 9,1	29 30,1	9 778
23	α_{II}	60 9,4	— 0,05	— 0 1,2	30 4,1	9 948
23	α_{III}	60 9,4	+ 0,75	+ 0 18,5	30 13,9	9 997
23	α_{IV}	60 9,4	+ 1,3	+ 0 32,1	30 20,7	10 031
25	$M_V N_{III}$	81 29,4	— 0,2	— 0 4,9	40 42,2	12 949

Tabelle 8. Gadolinium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
3	$M_{III}N_V$	52° 59,4′	— 0,5	— 0° 12,3′	26° 23,5′	8 826
1	β'	62 4,4	— 1,25	— 0 30,8	30 46,8	10 161
2	β'	63 24,4	— 4,5	— 1 51,0	30 46,7	10 160
4	β'	64 39,4	— 7,55	— 3 6,1	30 46,6	10 160
1	$M_{IV}N_{VI}$	62 4,4	— 0,05	— 0 1,2	31 1,6	10 234
2	$M_{IV}N_{VI}$	63 24,4	— 3,3	— 1 21,4	31 1,5	10 233
4	$M_{IV}N_{VI}$	64 39,4	— 6,3	— 2 35,4	31 2,0	10 236
2	α_{II}	63 24,4	— 0,7	— 0 17,3	31 33,5	10 392
2	α_{III}	63 24,4	± 0	± 0	31 42,2	10 434
4	α_{III}	64 39,4	— 3,05	— 1 15,3	31 42,0	10 434
2	α_{IV}	63 24,4	+ 1,25	+ 0 30,8	31 57,6	10 510
4	α_{IV}	64 39,4	— 1,8	— 0 44,4	31 57,5	10 509
5	$M_V N_{III}$	86 44,4	— 1,8	— 0 44,4	43 0,0	13 541

Tabelle 9. Europium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
7	$M_{III}N_V$	55° 9,4′	± 0	± 0°	27° 34,7′	9 192
6	β'	65 29,4	— 1,45	— 0 35,8′	32 26,8	10 652
9	β'	66 59,4	— 5,1	— 2 5,8	32 26,8	10 652
6	$M_{IV}N_{VI}$	65 29,4	— 0,25	— 0 6,2	32 41,6	10 725
9	$M_{IV}N_{VI}$	66 59,4	— 3,9	— 1 36,2	32 41,6	10 725
9	α_{II}	66 59,4	— 1,25	— 0 30,8	33 14,3	10 883
9	α_{III}	66 59,4	— 0,25	— 0 6,2	33 26,6	10 942
9	α_{IV}	66 59,4	+ 0,85	+ 0 21,0	33 40,2	11 008
8	$M_V N_{III}$	91 39,4	— 1,0	— 0 24,7	45 37,3	14 191

Tabelle 10. Samarium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
11	$M_{III}N_V$	57° 54,4′	— 0,5	— 0° 12,3′	28° 51,0′	9 580
12	β'	70 24,4	— 5,1	— 2 5,8	34 9,3	11 147
12	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	70 24,4	— 3,5	— 1 26,4	34 29,0	11 241
12	β_{II}	70 24,4	— 3,1	— 1 16,5	34 33,9	11 265
12	α_{II}	70 24,4	— 0,7	— 0 17,3	35 3,5	11 405
12	α_{III}	70 24,4	+ 0,4	+ 0 9,9	35 17,1	11 469
12	α_{IV}	70 24,4	+ 1,5	+ 0 37,0	35 30,7	11 533

Tabelle 11. Neodym.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
15	$M_{III}N_V$	63° 44,4′	± 0	± 0°	31° 52,2′	10 483
14	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	77 9,4	− 0,1	− 0 2,5′	38 33,4	12 376
38	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	79 9,4	− 5,0	− 2 3,3	38 33,0	12 374
14	β_{II}	77 9,4	+ 1,1	+ 0 27,1	38 48,2	12 442
38	β_{II}	79 9,4	− 3,8	− 1 33,8	38 47,8	12 440
14	α_{III}	77 9,4	+ 4,9	+ 2 0,9	39 35,1	12 652
38	α_{III}	79 9,4	− 0,05	− 0 1,2	39 34,1	12 648

Tabelle 12. Praseodym.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
17	$M_{III}N_V$	67° 4,4′	+ 0,1	+ 0° 2,5′	33° 33,4′	10 975
16	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	82 4,4	+ 0,05	+ 0 1,2	41 2,8	13 038
39	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	84 9,4	− 5,05	− 2 4,6	41 2,4	13 036
16	β_{II}	82 4,4	+ 1,1	+ 0 27,1	41 15,7	13 095
39	β_{II}	84 9,4	− 4,0	− 1 38,7	41 15,3	13 093
39	α_{III}	84 9,4	− 0,25	− 0 6,2	42 1,6	13 293

Tabelle 13. Cerium.

Platte	Linie	Φ	a_{mm}	$\Delta\varphi$	φ	λ in X-E.
18	$M_{III}N_V$	70° 49,4′	+ 0,1	+ 0° 2,5′	35° 25,9′	11 511
19	$M_{IV}N_{VI}(\beta)$	87 39,4	+ 0,1	+ 0 2,5	43 50,9	13 755
19	α_{III}	87 39,4	+ 5,5	+ 2 15,7	44 57,5	14 030

Die Linien $M_{III}N_V$, $M_{IV}N_{VI}$, M_VN_{VII} und M_VN_{III} sowie die Satelliten der Linien $M_{IV}N_{VI}$ und M_VN_{VII} sind von Element zu Element verfolgt worden.

Die M_VN_{VII} ($M\alpha_1$)-Linie ist, wie früher erwiesen wurde, von Yb (70) an aufgespalten. Bei Cp (71) wie bei den Elementen mit höheren Ordnungszahlen ist die 4_4-Elektronengruppe vollzählig. Die $M\alpha$-Linie, womit die zusammenfallenden $M\alpha_1$- und $M\alpha_2$-Linien bezeichnet werden, ist hier einfach. Dem Element Yb fehlt ein Elektron, als daß die 4_4-Gruppe voll besetzt sein sollte. Bei Yb tritt auch ein langwelliger Satellit der $M\alpha$-Linie auf. Für Elemente mit abnehmenden Ordnungszahlen nimmt die Unvollständigkeit der Besetzung der 4_4-Gruppe zu, womit eine zunehmende Ausbreitung und Aufspaltung der $M\alpha$-Linie verbunden ist, so daß diese das Aussehen eines breiten Bandes, in dem mehr oder weniger deutliche Komponenten unterschieden werden können, bekommt. (Die Komponenten der M_VN_{VII}-Linie sind in den Tabellen mit α_I, α_{II}, α_{III}, α_{IV} bezeichnet.)

Tabelle 14. λ-Werte.

	Cp 71	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64	Eu 63	Sm 62	Nd 60	Pr 59	Ce 58
$M_{III}\,N_V\,(\gamma')$	6 748	7 009	7 530	7 849	8 127	8 468	8 826	9 192	9 580	10 483	10 975	11 511
β'	7 555	7 863	8 537	8 907	9 307	9 716	10 160	10 652	11 147	—	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}\,(\beta)$	7 586	7 892	8 576	8 948	9 345	9 778	10 234	10 725	11 241	12 375	13 037	13 755
β_{II}	—	—	—	—	—	—	—	—	11 265	12 441	13 094	—
α'	7 790	8 094	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α_I	7 823	8 124	8 781	9 142	9 520	—	—	—	—	—	—	—
α_{II}	—	8 140	8 813	9 186	9 548	9 948	10 392	10 883	11 405	—	—	—
α_{III}	—	—	8 832	9 211	9 580	9 997	10 434	10 942	11 469	12 650	13 293	14 030
α_{IV}	—	—	—	—	9 611	10 031	10 509	11 008	11 533	—	—	—
$M_V\,N_{III}$	10 047	10 458	11 348	11 839	12 401	12 949	13 541	14 191	—	—	—	—

Tabelle 15. ν/R-Werte.

	Cp 71	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64	Eu 63	Sm 62	Nd 60	Pr 59	Ce 58
$M_{III}\,N_V\,(\gamma)$	135,0	130,0	121,0	116,1	112,1	107,6	103,2	99,1	95,1	86,9	83,0	79,2
β'	120,6	115,9	106,7	102,3	97,9	93,8	89,7	85,5	81,7	—	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}\,(\beta)$	120,1	115,5	106,3	101,8	97,5	93,2	89,0	85,0	81,1	73,6	69,9	66,3
β_{II}	—	—	—	—	—	—	—	—	80,9	73,3	69,6	—
α'	117,0	112,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α_I	116,5	112,2	103,8	99,7	95,7	—	—	—	—	—	—	—
α_{II}	—	112,0	103,4	99,2	95,4	91,6	87,7	83,7	79,9	—	—	—
α_{III}	—	—	103,2	98,9	95,1	91,2	87,3	83,3	79,5	72,0	68,6	65,0
α_{IV}	—	—	—	—	94,8	90,8	86,7	82,8	79,0	—	—	—
$M_V\,N_{III}$	90,7	87,1	80,3	77,0	73,5	70,4	67,3	64,2	—	—	—	—

Tabelle 16. $\sqrt{\nu/R}$-Werte.

	Cp 71	Yb 70	Er 68	Ho 67	Dy 66	Tb 65	Gd 64	Eu 63	Sm 62	Nd 60	Pr 59	Ce 58
$M_{III}\,N_V\,(\gamma)$	11,62	11,40	11,00	10,78	10,59	10,37	10,16	9,96	9,75	9,32	9,11	8,90
β'	10,98	10,76	10,33	10,11	9,90	9,68	9,47	9,25	9,04	—	—	—
$M_{IV}\,N_{VI}\,(\beta)$	10,96	10,74	10,31	10,09	9,88	9,65	9,44	9,22	9,00	8,58	8,36	8,14
β_{II}	—	—	—	—	—	—	—	—	8,99	8,56	8,34	—
α'	10,82	10,61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α_I	10,79	10,59	10,19	9,98	9,78	—	—	—	—	—	—	—
α_{II}	—	10,58	10,17	9,96	9,77	9,57	9,36	9,15	8,94	—	—	—
α_{III}	—	—	10,16	9,95	9,75	9,55	9,35	9,13	8,91	8,49	8,28	8,06
α_{IV}	—	—	—	—	9,74	9,53	9,31	9,10	8,89	—	—	—
$M_V\,N_{III}$	9,52	9,34	8,96	8,77	8,57	8,39	8,20	8,01	—	—	—	—

Dieses Band löst sich bei Gd in zwei breite Linien von ungefähr derselben Intensität auf. Nach Stoners Elektronenverteilung soll die $M_{\text{V}}\,N_{\text{VII}}$-Linie nur bis Gd verfolgt werden können, weil die N_{VII}-Elektronengruppe für Elemente mit niedrigeren Ordnungszahlen keine Elektronen hat. Die $M\alpha$-Linie der Elemente Eu und Sm hat jedoch ein vollständig ähnliches Aussehen wie die des Elements Gd. Die mit der $M_{\text{V}}\,N_{\text{VII}}$-Linie bisher zusammenfallende $M_{\text{V}}\,N_{\text{VI}}$-Linie setzt sich unter Gd bis Ce fort, aber die Aufspaltung dieser Linie soll nach Stoners Elektronenverteilung erst bei Sm beginnen.

Die Spektrogramme der Elemente Nd, Pr und Ce lassen nur eine einfache $M\alpha$-Linie erkennen.

Das Studium der $M_{\text{IV}}\,N_{\text{VI}}$-Linie zeigt, daß ein langwelliger Satellit bei Sm auftritt. Bei den folgenden Elementen entfernt sich diese Linie noch weiter von der Hauptlinie.

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Manne Siegbahn, möchte ich hier meinen herzlichsten Dank sagen für seine Liebenswürdigkeit, seine wertvolle Sammlung von seltenen Erden mir zur Verfügung zu stellen, und für das Interesse, das er meiner Arbeit stets gezeigt hat.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1929.

Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient der Gase und die absolute Temperatur des Eispunktes.

Von **Léon Schames** in Straßburg.

(Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ und für den mittleren Spannungskoeffizienten $\bar{\beta}$ folgt für kleine Drucke p_0

$$\bar{\alpha} = \alpha_A + x \cdot p_0, \quad \bar{\beta} = \beta_A + y p_0,$$

wobei $\alpha_A \equiv \beta_A = \frac{1}{T_0}$ und T_0 die absolute Temperatur des Eispunktes bedeutet. Henning und Heuse haben x und y empirisch bestimmt; in der vorliegenden Arbeit werden diese Werte aus dem II. Virialkoeffizienten berechnet. Mit den so berechneten Werten von x und y folgt aus den empirischen Werten für $\bar{\alpha}$ und $\bar{\beta}$ von Henning und Heuse einerseits und von Chappuis andererseits ein Mittelwert von $\alpha_A = (36\,611 \pm 1{,}3) \cdot 10^{-7}$, und hieraus $T_0 = 273{,}14 \pm 0{,}01$.

Im normalen Gaszustand darf man bekanntlich in der Reihenentwicklung der Zustandsgleichung die höheren Virialkoeffizienten weglassen, d. h. man braucht nur den zweiten Virialkoeffizienten B zu berücksichtigen und erhält sodann als Ausgangsgleichung

$$pv = RT\left(1 + \frac{B}{v}\right) \tag{1}$$

oder mit der gleichen Annäherung

$$pv = RT + Bp. \tag{1'}$$

Für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ zwischen 0^0 und 100^0 C erhält man sodann

$$\bar{\alpha} = \alpha_A + \frac{B_{100^0} - (1 + 100\,\alpha_A)\,B_{0^0}}{100}\,p_0 \tag{2}$$

und für den mittleren Spannungskoeffizienten $\bar{\beta}$ zwischen 0^0 und 100^0 C

$$\bar{\beta} = \beta_A + \frac{1 + 100\,\beta_A}{100}\,(B_{100^0} - B_{0^0})\,p_0. \tag{3}$$

Für den Druck $p_0 = 0$ müssen bekanntlich die beiden Koeffizienten identisch werden, und zwar gleich dem reziproken Wert der absoluten Temperatur des Eispunktes, also

$$\alpha_A \equiv \beta_A = \frac{1}{T_0}. \tag{4}$$

Schreibt man (2) und (3) in der Form

$$\left.\begin{aligned} \bar{\alpha} &= \alpha_A + x \cdot p_0, \\ \bar{\beta} &= \beta_A + y \cdot p_0, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so muß also theoretisch sein:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{B_{100^0} - (1 + 100\,\alpha_A)\,B_{0^0}}{100}, \\ y &= \frac{1 + 100\,\alpha_A}{100}\,(B_{100^0} - B_{0^0}). \end{aligned}\right\} \qquad (5')$$

Henning und Heuse* haben aus ihren Messungen x und y empirisch bestimmt und daraus den Wert für $\alpha_A = 36604 \cdot 10^{-7}$, also $T_0 = 273{,}20^0$ abgeleitet. Sie haben zu zeigen versucht, daß diese empirischen x- und y-Werte mittels (5') zu Werten B_0 bzw. B_{100} führen, die mit den damals bekannten B-Werten verträglich waren. Inzwischen sind die letzten Werte weiter vervollkommnet worden**, und wir wollen hier den umgekehrten Weg einschlagen und aus den B-Werten x und y berechnen, um aus diesen dann den für $p = 0$ geltenden Grenzwert α_A (bzw. den damit identischen β_A) abzuleiten.

Tabelle 1.

	Empirisch nach Henning und Heuse		Berliner Virialkoeffizienten		$10^7\,x$	$10^7\,y$	Leidener Virialkoeffizienten		$10^7\,x$	$10^7\,y$
	$10^7\,x$	$10^7\,y$	$10^6\,B_0$	$10^6\,B_{100}$			$10^6\,B_0$	$10^6\,B_{100}$		
He	— 19	— 4	695	668	—28	— 3,7	675	649	—28	— 3,5
H_2	— 12	17	821	914	—20,8	+12,7	763	831	—20,7	+ 9,3
N_2	127	134	— 607	360,6	119	132	—	—	—	—
Luft	(114)	(140)	— 793	209	129	137	—	—	—	—

Obwohl also die B-Werte, für die ja T_0 eine große Rolle spielt, ziemlich abweichen, ist der Unterschied der mit ihnen berechneten x- und y-Werte nicht bedeutend, so daß man für letztere Mittelwerte bilden darf. Wir erhalten so

Tabelle 2.

	$10^7\,x$	$10^7\,y$
He	— 28	— 3,6
H_2	— 20,8	11
N_2	119	132
Luft . . .	129	137

Mit diesen Werten von x und y berechnen wir nun nach (5) aus den von Henning und Heuse (l. c.) und von Chappuis*** beobachteten

* F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **5**, 285, 1921.

** L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **33**, 1, 1925.

*** P. Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. int. **6**, 1888; **13**, 1907; **16**, 1914.

$\bar{\alpha}$- und $\bar{\beta}$-Werten (2. und 3. Spalte) die Werte von α_A bzw. β_A (6. und 7. Spalte) und erhalten so

Tabelle 3.

	1. p_0 m Hg	2. $\bar{\alpha}\cdot 10^7$	3. $\bar{\beta}\cdot 10^7$	4. $\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{p_0}10^7$	5. $-\alpha_A \cdot B_{100^0}$	6. $\alpha_A\cdot 10^7$	7. $\beta_A\cdot 10^7$	8. beob. − ber. $\Delta\bar{\alpha}\cdot 10^7$	9. beob. − ber. $\Delta\bar{\beta}\cdot 10^7$
Chappuis	H_2 0,999	—	36625	—	—	—	36614	—	3
	H_2 1,000	36600	36630	− 30	−33,4* / −30,4**	36621	36619	10	8
	H_2 1,001	—	36622	—	—	—	36611	—	0
	N_2 0,996	—	36747	—	—	—	36615	—	4
	N_2 1,002	36732	36744	− 12	− 13,2 *	36613	36612	2	1
	N_2 1,387	36778	—	—	—	36613	—	2	—
	N_2 0,564	—	36699	—	—	—	36624	—	13
	N_2 0,553	—	36694	—	—	—	36621	—	10
	N_2 0,562	—	36696	—	—	—	36622	—	11
	Luft 1,000	36728	36744	− 16	− 7,7*	36599	36607	− 12	− 4
Henning und Heuse	0,50	36589	36595	− 12		36603	36597	− 8	−14
	He [0,52	36603	36599	+ 7,7]		—	—	—	—
	He 0,76	36591	36598	− 9,2	− 24,4* / − 23,8**	36613	36601	2	−10
	He 1,10	36582	36601	− 17,3		36613	36605	2	− 6
	He 1,12	36581	36600	− 17,0		36612	36604	1	− 7
	H_2 0,51	36602	36612	− 19,6	− 33,4*	36613	36606	2	− 5
	H_2 1,10	36590	36623	− 30	− 30,4**	36613	36611	2	0
	N_2 [0,22	36630	36626	+ 18,2]		—	—	—	—
	N_2 0,51	36679	36675	− 7,9	− 13,2*	36619	36608	8	− 3
	N_2 1,11	36742	36752	− 9,0		36610	36606	− 1	− 5

Subtrahiert man die Gleichungen (5) voneinander, so erhält man mittels (4) und (5')

$$\frac{\bar{\alpha}-\bar{\beta}}{p_0} = x - y = -\alpha_A \cdot B_{100^0}. \qquad (6)$$

Hier genügt es, $\alpha_A = \frac{1}{273}$ zu setzen, da die B-Werte, wie oben betont, doch nicht so genau bekannt sind. Die Bestätigung von (6) durch die Beobachtungen ist, wie Spalte 4 und 5 zeigen, nur mäßig, was nicht erstaunlich ist, da es sich um die Differenz zweier fast gleicher Größen handelt. Da sich jedoch bei zwei Beobachtungen von Henning und Heuse ein entgegengesetztes Vorzeichen ergibt (He bei $p_0 = 0{,}52$ und N_2 bei $p_0 = 0{,}22$), schließen wir diese Beobachtungen von der weiteren Diskussion aus. Die übrigen 16 Beobachtungen von Henning und Heuse führen zu einem Mittelwert von

$$\alpha_A = 36608{,}4 \cdot 10^{-7},$$

* Mit B-Wert nach Holborn und Otto.

** Mit B-Wert nach dem Leidener Laboratorium.

die 13 Beobachtungen von Chappuis zu einem Mittelwert von

$$\alpha_A = 36614{,}7 \cdot 10^{-7}.$$

Als Gesamtmittel aus den 29 Beobachtungen folgt:

$$\alpha_A = 36611 \cdot 10^{-7}.$$

Die mit diesem Wert und den Werten x und y nach Tabelle 2 berechneten Werte von $\bar{\alpha}$ und $\bar{\beta}$ weichen nur sehr wenig von den Beobachtungen ab, wie man aus den beiden letzten Spalten der Tabelle 3 ersieht. Aus der Summe der Fehlerquadrate berechnet man als mittleren Fehler der einzelnen Messung $\pm 6{,}9 \cdot 10^{-7}$, als mittleren Fehler des Gesamtmittels $\pm 1{,}3 \cdot 10^{-7}$, so daß hieraus für die absolute Temperatur des Eispunktes folgt:

$$T_0 = 273{,}14^0 \pm 0{,}01.$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von Roebuck* aus Joule-Thomson-Beobachtungen an Luft abgeleiteten Wert $T_0 = 273{,}15^0$, doch ist es fraglich, ob die Genauigkeit der letzteren Bestimmung an die hier vorliegende heranreicht.

Straßburg, den 3. Juni 1929.

* J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925.

Wo tritt der größte Joule-Thomsoneffekt auf?

Von **Léon Schames** in Straßburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

An Hand der van der Waalsschen Zustandsgleichung wird gezeigt, daß die Inversionskurve des differentialen Joule-Thomsoneffekts die Dampfdruckkurve und die Linie $p = 0$ schneidet und weiter im Gebiet negativer Drucke verläuft. Im stabilen Zustandsgebiet tritt der größte Joule-Thomsoneffekt im Schnittpunkt der differentialen Inversionskurve mit der Dampfdruckkurve auf. Dieser wichtige Punkt wird für eine Reihe von Substanzen aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ermittelt. Ferner wird so der Punkt bestimmt, für welchen die Enthalpie des gesättigten Dampfes längs der Grenzkurve ein Maximum aufweist. Es ergibt sich empirisch (nicht aber für die van der Waalssche Zustandsgleichung), daß beide Temperaturen zusammenfallen.

Bekanntlich* treten Maxima des integralen Joule-Thomsoneffektes für solche Werte von p und T auf, die auf der Inversionskurve des differentialen Effektes liegen. Die Frage, ob unter diesen Maxima ein absolutes Maximum auftritt, ist von Meissner gestellt**, aber nicht gelöst worden. Wie wir schon öfters*** betonten, endet die wirkliche Inversionskurve im stabilen Gebiet auf der Dampfdruckkurve, nicht weit unterhalb des kritischen Punktes. Ihre theoretische Fortsetzung ins metastabile und labile Gebiet schneidet die Abszissenachse für den Druck $p = 0$ in einem bestimmten Punkte (C der Fig. 1) und Meissner verfällt dem Trugschluß, daß in diesem Punkte der integrale Joule-Thomsoneffekt ebenso wie im Gay-Lussacpunkt G Null wäre, und daß dann zwischen diesen beiden Null-Werten ein absolutes Maximum liegen müsse. Da er nun dieses Maximum nicht findet, schließt er, daß die Form der Inversionskurve für niedere Drucke (und tiefe Temperaturen) falsch sein müsse.

Im Gegensatz zum Punkt G haben wir es aber im Punkt C trotz des Anfangsdruckes Null mit einer starken Expansion zu tun, nämlich vom Flüssigkeitsvolumen in diesem Punkte bis zum Volumen ∞, und deshalb würde hier, wenn der Punkt experimentell erreichbar wäre, ein starker Joule-Thomsoneffekt auftreten. Man übersieht die hier obwaltenden Umstände am besten in einem Druck-Temperatur-Enthalpiediagramm. In Fig. 1 haben wir dieses Diagramm für einen einatomigen

* L. Schames, Elster und Geitel-Festschrift 1915, S. 287 (I).
** W. Meissner, ZS. f. Phys. **18**, 12, 1923; Handb. d. Phys. **11**, 299.
*** L. Schames, Phys. ZS. **18**, 30, 1917 (II); Ann. d. Phys. **57**, 321, 1918 (III).

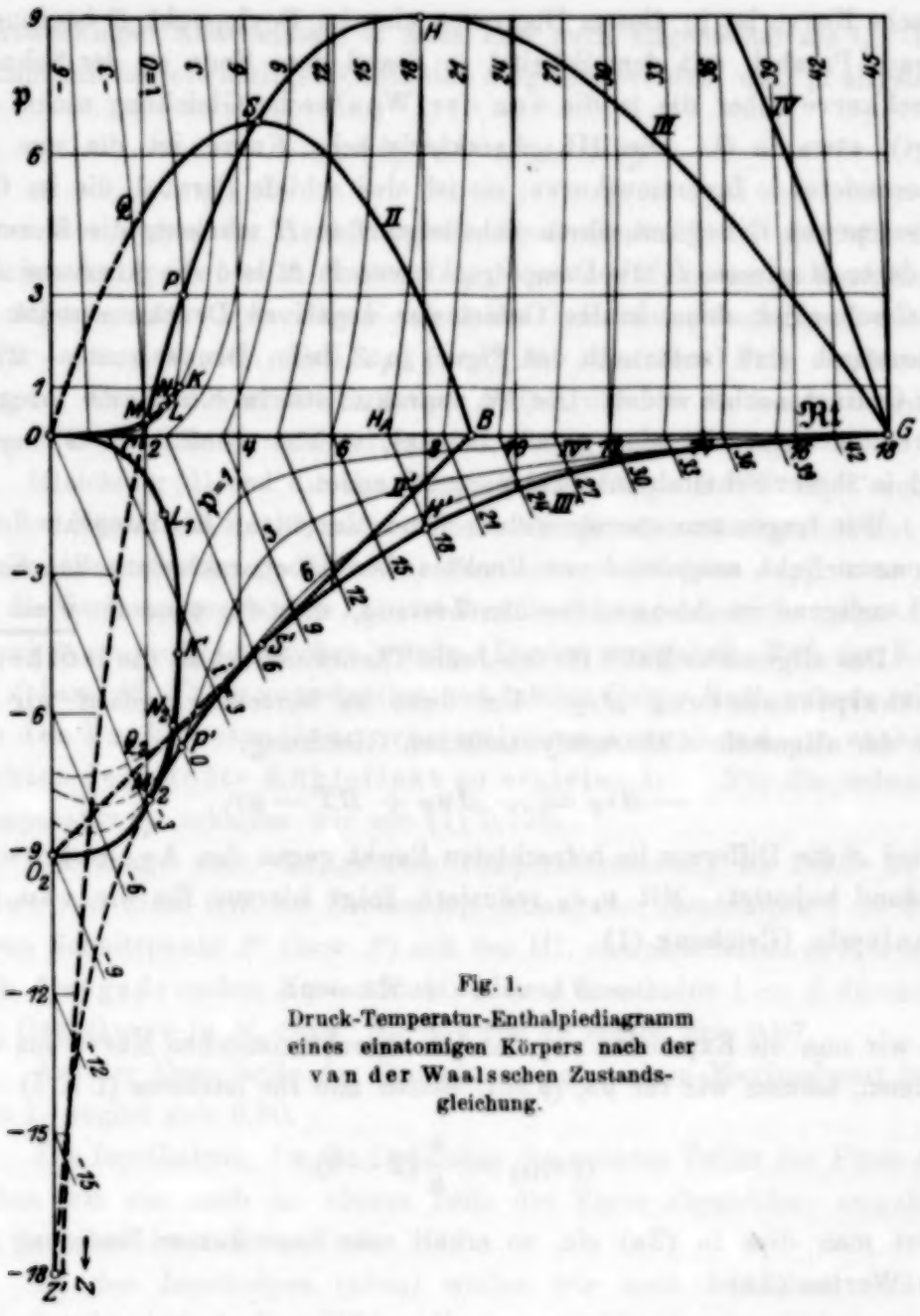


Fig. 1.
Druck-Temperatur-Enthalpiediagramm eines einatomigen Körpers nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Körper gegeben, welcher der reduzierten van der Waalsschen Zustandsgleichung gehorchen würde:

$$\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{R}\mathfrak{t}}{\mathfrak{v} - \mathfrak{b}} - \frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{v}^2}, \tag{1}$$

wobei bekanntlich

$$\mathfrak{R} = {}^8/_3, \quad \mathfrak{b} = {}^1/_3, \quad \mathfrak{a} = 3 \tag{1a}$$

ist. Im oberen Teil der Figur, einem $\mathfrak{p}, \mathfrak{R}\mathfrak{t}$-Diagramm, ist die Grenzkurve (Dampfdruckkurve) $OMLNK$ eingetragen. Die II. charakteri-

stische Kurve ist in diesem Diagramm eine im Boylepunkt B beginnende gerade Parabel, mit dem Scheitel in S und dem Ende an der Schmelzdruckkurve (über die ja die van der Waalssche Gleichung nichts aussagt), etwa in Q. Die III. charakteristische Kurve ist die uns hier interessierende Inversionskurve; sie ist eine schiefe Parabel, die im Gay-Lussacpunkt G beginnt, ihren Scheitelwert in H erreicht, die Kurve II in deren Maximum S, die Dampfdruckkurve in M und die Abszissenachse in C schneidet, dann in das Gebiet der negativen Drucke eintritt und theoretisch erst (außerhalb der Figur) in Z beim Druck $\mathfrak{p} = -27$ an der Ordinatenachse endet. Die IV. charakteristische Kurve, die integrale Inversionskurve, ist eine gerade Parabel, welche ebenfalls in G beginnt und in ihrem Scheitelpunkt bei $\mathfrak{p} = 27$ endet.

Wir fragen nun zuerst: welche Werte durchläuft der integrale Joule-Thomsoneffekt, ausgehend von Punkten der III. charakteristischen Kurve und endigend im Avogadroschen Zustand, d. h. für $\mathfrak{p} = 0$, $\mathfrak{v} = \infty$?

Das allgemeine Maß* für den Joule-Thomsoneffekt ist die isotherme Enthalpieänderung Δi_T. Um diese zu berechnen, gehen wir aus von der allgemeinen thermodynamischen Gleichung:

$$-\Delta i_T = -\Delta u_T + RT - pv, \tag{2}$$

wobei Δ die Differenz im betrachteten Punkt gegen den Avogadroschen Zustand bedeutet. Mit $p_k v_k$ reduziert, folgt hieraus für die van der Waalssche Gleichung (1)

$$-\Delta \mathfrak{i}_t = \mathfrak{a}\mathfrak{b} + \Re\mathfrak{t} - \mathfrak{p}\mathfrak{v}. \tag{2a}$$

Da wir nun die Expansion von der III. charakteristischen Kurve aus vornehmen, müssen wir für $\mathfrak{p}\mathfrak{v}$, $(\mathfrak{p}\mathfrak{v})_{III}$ setzen und für letzteres (l. c. I)

$$(\mathfrak{p}\mathfrak{v})_{III} = \frac{\mathfrak{a}}{\mathfrak{b}}(2 - \mathfrak{b}). \tag{3}$$

Setzt man dies in (2a) ein, so erhält man nach kurzer Rechnung mit den Werten (1a)

$$-\Delta \mathfrak{i}_t = 18 - 12\sqrt{\frac{\Re\mathfrak{t}}{2}} + \Re\mathfrak{t}. \tag{4}$$

Diese Kurve ist nun im unteren Teil der Fig. 1 als Kurve $G\,S'\,P'\,M_2\,Z'$ gezeichnet. Dieser Teil der Figur kann also als Δi, T-Diagramm mit

* Man sieht leicht ein, daß die isenthalpe Temperatursenkung ΔT_i nur dann ein Maß für den Joule-Thomsoneffekt ist, wenn $i \gtrless 0$, denn nur dann gilt die l. c. III. abgeleitete Beziehung $\Delta i_T = c_{p\,A}\,\Delta T_i$ (vgl. weiter im Text S. 811).

rechtwinkligen Koordinaten, er kann aber auch allgemeiner als i, T-Diagramm mit schiefwinkligen Ordinaten aufgefaßt werden, weil ja allgemein

$$i = \int_0^T c_{p\,A}\, dT + \Delta i + i_0, \qquad (5)$$

wobei hier wegen der Geradlinigkeit der Ordinaten* der spezielle Fall, daß im Avogadroschen Zustand $c_{p\,A}$ von der Temperatur unabhängig ist, angenommen wurde. Die Neigung der Ordinaten (Isenthalpen) unserer Figur entspricht dem Fall $c_{p\,A} = {}^5/_2 R$, also dem Fall einatomiger Körper. Den Nullwert der Enthalpie wollen wir hier in den Avogadroschen Zustand für $T = 0$ verlegen, d. h. also $i_0 = 0$ setzen.

Gleichung (4) und die ihr entsprechende Kurve $G\,S'\,P'\,M_2\,Z'$ zeigen, daß der Kühleffekt $-\Delta i_t$ mit sinkender Temperatur ständig zunimmt und seinen theoretischen (reduzierten) Maximalwert 18 (also doppelt so groß als die Verdampfungswärme L_0) erst für $T = 0$ (ausgehend vom negativen Druck $\mathfrak{p} = -27$) erreichen würde. Da der gestrichelte Teil der Kurve ($M\,Z$ bzw. $M_2\,Z'$) im metastabilen und labilen Gebiet liegt, müssen wir M als den Punkt betrachten, von welchem ausgehend, im stabilen Gebiet der größte Kühleffekt zu erzielen ist. Für die reduzierte Temperatur t_M erhalten wir mit (1) 0,778.

Die Frage nach der größten Temperatursenkung ist leicht zu beantworten; diese tritt bei Drosselung entlang der Isenthalpen $\mathfrak{i} = 0$ von deren Schnittpunkt P' (bzw. P) mit der III. charakteristischen Kurve bis zum Avogadroschen Zustand auf. Diese Isenthalpe $\mathfrak{i} = 0$ durchsetzt die Grenzkurve in N_2 (bzw. N)**. Für t_N ergibt sich 0,97.

Auf der Dampfseite der Grenzkurve hat $\mathfrak{i}$ einen Maximalwert in L_1. Für t_L ergibt sich 0,90.

Die Isenthalpen, die die Ordinaten des unteren Teiles der Figur sind, haben wir nun auch im oberen Teile der Figur abgebildet; umgekehrt die Isobaren im unteren Teile.

Zu den Isenthalpen (oben) wollen wir noch bemerken, daß die III. charakteristische Kurve deren Maxima, die IV. charakteristische Kurve hingegen die Punkte gleicher Abszisse wie im Avogadroschen Zustand, der durch die Linie $O\,G$ dargestellt wird, verbindet. Geht man von höheren zu niederen Isenthalpen, so verläuft die Isenthalpe $\mathfrak{i} = 3$ noch

* Der allgemeinere Fall, für welchen $c_{p\,A}$ Temperaturfunktion ist, wäre also ganz analog nur mit gekrümmten, schiefwinkligen Ordinaten darstellbar.

** Der Index 2 bezeichnet, wie üblich, die Flüssigkeitsseite, 1 die Dampfseite der Grenzkurve, 3 den festen Körper.

ganz im Gasgebiet; die (nicht gezeichnete) kritische Isenthalpe läuft nur teilweise durch das heterogene Gebiet, sie tritt wieder aus diesem aus und endet im Gasgebiet. Die Isenthalpe, die dann zuerst ganz im heterogenen Gebiet bleibt, ist diejenige $i = 0$; sie geht also durch P und mündet in N in die Dampfdrucklinie, in der sie dann bis $T = 0$ verbleibt. Das gleiche gilt dann für die tieferen Isenthalpen.

Zu den Isobaren (unten) ist zu bemerken: OG stellt wiederum den Avogadroschen Zustand, also $p = 0$, dar. Da aber der untere Teil der Figur (das i, T-Diagramm) nicht eindeutig* ist, so stellt OG hierbei auch die IV. charakteristische Kurve dar. Oberhalb dieser Kurve würde sich das i-T-Diagramm weiterhin fortsetzen; der Übersichtlichkeit halber haben wir aber davon Abstand genommen, dies einzuzeichnen. Nach unten aber ist das i, T-Diagramm durch die III. charakteristische Kurve $GS'M_2Z'$ begrenzt. Wenn also H_A einen Punkt im Avogadroschen Zustand, also auf der Isobare $\mathfrak{p} = 0$ bezeichnet, so geht die Isenthalpe abwärts zu höheren Drucken bis $\mathfrak{p} = 9$ im Punkte H'; mit weiter wachsendem Druck wird die Isenthalpe rückwärts (steigend) durchlaufen, erreicht den Punkt H_A nochmals beim Druck $\mathfrak{p} = 22{,}67$ (auf der IV. charakteristischen Kurve) und steigt mit wachsendem Druck weiter an. Wir haben nur die Isobaren $\mathfrak{p} = 1, 3, 6$ eingezeichnet, alle Isobaren tangieren die III. charakteristische Kurve von innen (die Isobare $\mathfrak{p} = 3$ z. B. im Punkte P'), so daß die III. charakteristische Kurve in diesem Diagramm auch als Enveloppe der Isobaren betrachtet werden kann.

Interessant ist noch der Verlauf der zweiten charakteristischen Kurve im i, T-Diagramm, diese verläuft nämlich geradlinig zuerst von B nach S'**; von da aus weiter ist sie zuerst strichpunktiert bis Q_2', wobei sie nicht etwa die Grenzkurve 1, 2 schneidet, sondern im Punkt Q_2' auf die Schmelzgrenzkurve 2, 3 trifft; von da aus verläuft sie gestrichelt im metastabilen bzw. labilen Gebiet bis O_2.

Nach dieser theoretischen Betrachtung wollen wir nun an Hand des empirischen Materials vor allem den wichtigsten Punkt M festlegen, dann aber auch möglichst noch die Punkte L und N. Wir werden so zu einer empirischen Regel geführt, der die wirklichen Körper zu folgen scheinen, nicht aber der van der Waalssche Körper.

Von allen Substanzen scheint in der uns hier interessierenden Hinsicht Kohlensäure bisher am besten untersucht zu sein. Aus den Messungen

---

* Es ist deshalb bei der Benutzung des i, T-Diagramms Vorsicht am Platze.

** Wobei sich der Schnittpunkt S mit der dritten charakteristischen Kurve als tangentialer Berührungspunkt abbildet.

von Jenkin und Pye* folgt $t_M = -26^0$, aus denjenigen von Burnett** $t_M = -24^0$. Aus den Amagatschen Isothermen habe ich in guter Übereinstimmung mit diesen Werten $t_M = -25^0$ C extrapoliert. Merkwürdigerweise finden wir auch $t_L = -25^0$ C; d. h. also bei den gleichen Isothermen, bei welchen für die gesättigte Flüssigkeit der größte Kühleffekt auftritt (d. h. der stabile Endpunkt der III. charakteristischen Kurve ist), liegt für den gesättigten Dampf das Enthalpiemaximum (vgl. Tabelle I). Es gilt also empirisch

$$T_M = T_L. \tag{6}$$

Burnett (l. c.) nimmt, wie er selbst sagt, „willkürlich" an, daß die Isenthalpe i_0 (also unsere Isenthalpe 0) durch den kritischen Punkt geht; dies finden wir nicht bestätigt. Obwohl t_N nur wenig unter der kritischen Temperatur liegt, wir finden für CO_2 $t_N = 25^0$ C, ist, wie man auch aus unserer Figur erkennt, der Abstand von der kritischen Isenthalpen beträchtlich.

Sowohl der Punkt M als auch der Punkt L müssen im Entropie- und im Mollier-Diagramm deutlich hervortreten. In beiden Diagrammen ist die III. charakteristische Kurve und mithin auch deren stabiler Endpunkt M dadurch bestimmt, daß die Isenthalpen mit den Isothermen zusammenfallen, also horizontal werden. Das Maximum von i im Punkte L der Grenzkurve tritt besonders deutlich im Mollierdiagramm zutage. Die im Vorjahre veröffentlichten Diagramme für Kohlensäure des Sulzerschen*** Laboratoriums versagen in beiden Punkten.

In den neuen Diagrammen von Keesom und Houthoff**** tritt das Maximum von i im Punkte L überall auf (vgl. Tabelle 1); der wichtigere Punkt M ist für N_2 und H_2 richtig vorhanden (vgl. Tabelle 1); er fehlt

Tabelle 1.

	T_M	T_L	T_N	t_M	t_L	t_N
Einatomiger Körper nach van der Waals . . .	—	—	—	0,778	0,90	0,97
Kohlensäure	248	248	298	0,816		0,980
Äthylen	241	243	269	0,856		0,955
Methan	—	170	184	0,890		0,965
Luft	107	105	128	0,80		0,965
Stickstoff	103	105	122	0,825		0,968
Wasserstoff	27	27	32,3	0,813		0,975

* C. F. Jenkin und D. R. Pye, Phil. Trans. (A) **213**, 67, 1914; **215**, 353, 1915.
** E. S. Burnett, Phys. Rev. **22**, 590, 1923.
*** ZS. f. d. ges. Kältewesen **35**, 104, 1928.
**** W. H. Keesom und D. J. Houthoff, Comm. Leiden Suppl. Nr. 65.

jedoch beim Methan und Äthylen, eine Unrichtigkeit, die in der Anlehnung an das erwähnte Sulzersche Diagramm für CO_2 begründet sein dürfte; über ihr He-Diagramm läßt sich in dieser Hinsicht nichts Bestimmtes aussagen, da es gerade nur an das betreffende Gebiet heranreicht.

Aus den Amagatschen Isothermen extrapolieren wir für Äthylen (analog wie oben für CO_2) $t_M = -32^0$.

Wie man sieht, ist die empirische Regel $T_M = T_L$ für die reellen Körper genügend genau erfüllt, so daß man wohl aus beiden den Mittelwert nehmen darf. Wie zu erwarten, ist die reduzierte Temperatur $t_M = \frac{T_M}{T_K}$ nicht für alle Substanzen genau gleich, die Grenzen sind etwa 0,80 bis 0,90. Die Werte der reduzierten Temperatur t_N liegen näher zusammen, etwa zwischen 0,96 bis 0,98, was sich aus der relativen Nähe zur kritischen Temperatur, die selbst ja natürlich streng korrespondiert, erklärt.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Im stabilen Zustandsgebiet tritt der größte Joule-Thomsoneffekt im Schnittpunkt der Inversionskurve des differentialen Effekts mit der Sättigungskurve auf. Empirisch ergibt sich, daß die betreffende Schnittpunktstemperatur gleich derjenigen ist, bei welcher der Wert der Enthalpie auf der Grenzkurve ein Maximum aufweist.

Straßburg, 28. Juli 1929.

Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs.

Von **H. Bethe** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. Juli 1929.)

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs wird nach der Methode von Hylleraas zu + 17 kcal berechnet. Die Elektronenverteilung von H^-, He und Li^+ wird verglichen, man sieht dabei deutlich die Zunahme des Atomradius von Li^+ über He zu H^-.

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ist bisher weder theoretisch noch experimentell genau bestimmt worden. Die theoretischen Untersuchungen von Pauling* und Brück** behandeln die beiden Elektronen im Felde einer abgeschirmten Kernladung $1 - s$; die Gesamtenergie des H^- wird dann

$$E = -2Rh(1-s)^2$$

bzw. die Elektronenaffinität

$$\varepsilon = -(Rh + E) = 2Rh(1-s)^2 - Rh \qquad (1)$$

(R = Rydbergkonstante). Der Wert ist äußerst empfindlich gegen kleine Fehler der Abschirmungszahl s, welche ihrerseits nur sehr ungenau bestimmbar ist. So kommen die beiden Autoren zu sehr differierenden Werten $\varepsilon = -80$ (Brück) bzw. -1 kcal pro Mol (Pauling), und stimmen nur darin überein, daß sie die Bindung eines zweiten Elektrons durch ein H-Atom als endothermen Prozeß ansehen müssen. Die experimentellen Bestimmungen schwanken zwischen $\varepsilon = -22$ und $+23$ kcal***.

1. Inzwischen hat Hylleraas**** eine nahezu exakte Methode für die Behandlung eines Atoms mit zwei Elektronen angegeben; es schien daher lohnend, nach dieser Methode eine Neuberechnung des Grundterms des negativen Wasserstoffions vorzunehmen. Man erhält nach der Hylleraasschen Methode (Variationsprinzip) stets einen zu hohen Wert für den Grundterm†, also wird unser Resultat für die Bildungswärme des H^- sicher eine Kleinigkeit zu niedrig sein, ein Umstand, der sich unten als wesentlich für den Vergleich mit den älteren Resultaten erweisen wird.

---

* L. Pauling, Phys. Rev. **29**, 285, 1927.

** H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928.

*** G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 1926; J. Kasarnowsky, ZS. f. Phys. **38**, 12, 1926; J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927.

**** E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929.

† E. A. Hylleraas, l. c.

Wir schreiben die Wellengleichung in atomaren Einheiten*

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \left(E + \frac{2Z}{r_1} + \frac{2Z}{r_2} - \frac{2}{r_{12}}\right)\psi = 0. \tag{2}$$

Bis auf die allgemeine Kernladung Z statt 2 und eine Maßstabsänderung stimmt die Gleichung mit Gleichung (2) bei Hylleraas überein. Sie führt auf das Variationsproblem

$$\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \Big\{ u(s^2-t^2)\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2\right] + 2s(u^2-t^2)\frac{\partial\psi}{\partial s}\frac{\partial\psi}{\partial u} + 2t(s^2-u^2)\frac{\partial\psi}{\partial t}\frac{\partial\psi}{\partial u} - [4Zsu-(s^2-t^2)]\psi^2 \Big\} = \text{Min.} = E \tag{3}$$

mit der Nebenbedingung

$$\frac{1}{2}\int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, u(s^2-t^2)\psi^2 = 1, \tag{4}$$

wobei wie bei Hylleraas die Koordinaten

$$s = r_1 + r_2, \qquad t = r_2 - r_1, \qquad u = r_{12} \tag{5}$$

eingeführt sind. Als Randbedingung für die zum Grundterm des H^- gehörige Eigenfunktion kommt hinzu:

$$\frac{\partial\psi}{dt} = 0, \qquad \text{für } t = 0. \tag{6}$$

Sucht man das Variationsproblem durch eine Eigenfunktion zu lösen, die nur von $s = r_1 + r_2$ abhängt, so kommt man auf

$$\psi = e^{-(Z-5/16)s} = e^{-(Z-5/16)r_1} \cdot e^{-(Z-5/16)r_2}. \tag{7}$$

Der zugehörige Eigenwert ist

$$E = -2(Z-5/16)^2 = \begin{cases} -\frac{121}{128} = -0{,}9453 & \text{für } H^- \ (Z=1) \\ -\frac{729}{128} = -5{,}6953 & \text{für He } (Z=2) \\ -\frac{1849}{128} = -14{,}4453 & \text{für } Li^+ \ (Z=3) \end{cases} \tag{8}$$

* D. R. Hartree, Proc. Cambr. Soc. **24**, 89, 1928. Längeneinheit ist der Radius der innersten Bohrschen Wasserstoffbahn, die Energie E wird in Vielfachen der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms, Rh, gezählt.

Die Kernladung Z erscheint in dieser Näherung einfach um den Betrag $^5/_{16}$ abgeschirmt, so daß als effektive Kernladung $Z - {}^5/_{16}$ resultiert. Die Bindung eines zweiten Elektrons durch ein Wasserstoffatom würde man, wenn man bei dieser Näherung stehenbliebe, ebenso wie Brück und Pauling als endothermen Vorgang anzunehmen haben, die Bildungswärme wäre

$$\varepsilon = -(Rh + E) = -0{,}0547\, Rh = -17 \text{ kcal pro Mol.}$$

Diese Auffassung erweist sich aber als unberechtigt, sobald man zu höheren Näherungen fortschreitet. Wir setzen allgemein [vgl. Hylleraas, Gleichung (14); die Randbedingung (6) muß berücksichtigt werden]

$$\left.\begin{aligned} \psi &= \varphi(ks, kt, ku), \\ \varphi(s,t,u) &= e^{-s/2} \sum_{n,l,m} c_{n,2l,m}\, s^n\, t^{2l}\, u^m \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

und erhalten die Minimumbedingung

$$\frac{k^2 M - kL}{N} = \text{Min.} = E. \tag{10}$$

Wählen wir zunächst k so, daß E ein Minimum wird, so bleibt die Bedingung

$$-\frac{L^2}{4MN} = \text{Min.} = E \tag{11}$$

durch Wahl der Koeffizienten $c_{n,2l,m}$ zu befriedigen. Dabei hat M den bei Hylleraas (15) angegebenen Wert, N ist viermal so groß wie dort (wegen des abgeänderten Maßstabs, Längeneinheit bei uns gleich Wasserstoffradius, bei Hylleraas ein Viertel davon), in L geht die Kernladung Z ein:

$$L = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt\, (4Zsu - s^2 + t^2)\, \varphi^2. \tag{12}$$

Da es uns hier nicht auf eine „spektroskopische" Genauigkeit ankommt, begnügen wir uns mit der dritten Näherung:

$$\varphi = e^{-s/2}(1 + \alpha u + \beta t^2). \tag{13}$$

Dann wird

$$\begin{aligned} \tfrac{1}{4} L = {} & (8Z - 2{,}5) + (60Z - 16)\alpha + (96Z - 18)\beta \\ & + (144Z - 35)\alpha^2 + 12(96Z - 13)\beta^2 + 16(35Z - 6)\alpha\beta \end{aligned} \tag{14}$$

und aus der Minimumbedingung (11) folgt:

$$\left.\begin{aligned} \text{für } H^-\ (Z=1)\ldots & \begin{cases} \alpha = 0{,}20, & \beta = 0{,}05, \\ k = 1{,}535, & E = -1{,}0506\, Rh, \end{cases} \\ \text{für } Li^+\ (Z=3)\ldots & \begin{cases} \alpha = 0{,}08, & \beta = 0{,}004, \\ k = 5{,}7917, & E = -14{,}5885\, Rh. \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Wir erhalten also bereits in der dritten Näherung eine sehr erhebliche positive Elektronenaffinität des Wasserstoffs, da der tiefste Term des H^- um 0,0506 Rh niedriger liegt als der Grundterm des neutralen Wasserstoffatoms. Nach dem oben Gesagten muß in Wirklichkeit die Elektronenaffinität noch etwas größer sein als die von uns näherungsweise berechnete.

Die erzielte Genauigkeit unseres Resultats läßt sich roh etwa dadurch abschätzen, daß wir die zweite Näherung zum Vergleich heranziehen. Hier erhält man mit der Eigenfunktion

$$\varphi = e^{-s/2}(1 + \alpha u), \qquad \alpha = 0{,}30$$

den Energiewert

$$E = -1{,}0175\, Rh,$$

also wird der Energiewert in der dritten Näherung um 0,0331 verbessert. Beim He ist die entsprechende Verbesserung von der zweiten zur dritten Näherung gleich

$$1{,}45122 - 1{,}4456 = 0{,}00562,$$

während der Fehler der dritten Näherung noch

$$1{,}451\,75 - 1{,}451\,22 = 0{,}000\,53$$

beträgt. Nimmt man nun etwa an, daß die höheren Näherungen zum Termwert des H^- relativ noch ebensoviel beitragen wie zum Grundterm des He, so kommt man auf einen wahrscheinlichen Fehler unserer dritten Näherung von

$$\frac{0{,}0331 \,.\, 0{,}000\,53}{0{,}00562} = 0{,}0031$$

und wir erhalten endlich für die Elektronenaffinität des Wasserstoffs (ungefähr)

$$\varepsilon = -(Rh + E) = \text{etwa } 0{,}0537 \pm 0{,}003\, Rh = \underline{+\,17 \pm 1 \text{ kcal pro Mol.}} \quad (16)$$

Das Einfangen eines Elektrons durch ein H-Atom ist mit der positiven Wärmetönung 17 kcal verbunden, im Gegensatz zu den früheren Berechnungen. Festzuhalten ist dabei, daß, selbst wenn unsere dritte Näherung noch weiter vom wirklichen Werte entfernt ist, als wir es annehmen, auf jeden Fall die Elektronenaffinität größer sein muß als $+\,0{,}0506\, Rh = 16$ kcal.

Die Ionisierungsspannung des Li^+ ergibt sich analog zu

$$\varepsilon = -(9 + E) = 5{,}589 \pm 0{,}0005\, Rh = 75{,}85 \pm 0{,}01 \text{ Volt.} \quad (17)$$

2. Interessant ist ein Vergleich der Elektronendichteverteilung von H^-, He und Li^+, wie sie sich durch Integration von ψ^2 über die Koor-

dinaten eines der beiden Elektronen ergibt*. Wenn man mit r den Abstand vom Kern in Wasserstoffradien als Einheit bezeichnet, so ist die radiale Elektronendichte ϱ ($\varrho\,dr$ = Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt eines Elektrons zwischen r und $r + dr$):

$$\text{für } H^-\begin{cases}\varrho = e^{-1{,}535\,r}(1{,}69\,r + 1{,}82\,r^2 - 0{,}536\,r^3 + 0{,}322\,r^4 \\ \qquad\qquad - 0{,}0273\,r^5 + 0{,}0096\,r^6) \\ \quad + e^{-3{,}07\,r}\,(-1{,}69\,r + 0{,}52\,r^2),\end{cases}$$

$$\text{für } Li^+\begin{cases}\varrho = e^{-5{,}792\,r}(12{,}82\,r + 119{,}4\,r^2 + 71{,}0\,r^3 + 15{,}1\,r^4 \\ \qquad\qquad + 9{,}06\,r^5 + 1{,}87\,r^6) \\ \quad + e^{-11{,}584\,r}(-12{,}82\,r + 17{,}9\,r^2).\end{cases}$$

Tabelle 1. Elektronendichteverteilung von H^-, He und Li^+.

Abstand vom Kern (in Wasserstoffradien als Einheit) r	Anzahl Elektronen zwischen r und $r + dr$			
	H^- nach der Methode von Hylleraas	H^- nach der Methode der Wasserstoffeigenfunktion mit Abschirmung $s = 5/16$	He nach Hylleraas	Li^+ nach der Methode von Hylleraas
0,0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	0,04	0,02	0,31	1,08
0,2	0,13	0,08	0,84	2,27
0,3	0,23	0,15	1,29	2,86
0,4	0,34	0,24	1,59	2,87
0,6	0,50	0,41	1,73	2,12
0,8	0,61	0,55	1,54	1,29
1,0	0,65	0,65	1,23	0,69
1,2	0,67	0,69	0,93	0,36
1,4	0,65	0,74	0,67	0,17
1,6	0,61	0,73	0,48	0,077
1,8	0,57	0,70	0,33	0,036
2,0	0,52	0,66	0,23	0,016
2,2	0,47	0,60	0,16	0,007
2,4	0,44	0,54	0,11	0,003
2,6	0,40	0,48	0,073	0,001
2,8	0.36	0,43	0,049	0,001
3,0	0,33	0,37	0,033	0,000
3,5	0,26	0,25	0,012	—
4,0	0,205	0,165	0,004	—
4,5	0,156	0,106	0,001	—
5,0	0,117	0,066	0,000	—
5,5	0,088	0,041	—	—
6	0,061	0,024	—	—
7	0,029	0,008	—	—
8	0,013	0,003	—	—

* Vgl. für He H. Bethe, ZS. f. Phys. **55**, 431, 1929.

In Tabelle 1 und Fig. 1 sind die Elektronendichteverteilungen der drei Atome (bzw. Ionen) mit je zwei Elektronen H^-, He und Li^+ miteinander verglichen. Es springt dabei das Anwachsen des „Atomradius" mit abnehmender Kernladung sofort in die Augen. Außerdem zeigt sich, daß für H^- die Wasserstoffeigenfunktion mit Abschirmung ein ziemlich falsches Bild von der Elektronenverteilung gibt, nämlich ein zu scharfes Maximum in zu großer Entfernung vom Kern ($r = 1{,}46$ statt

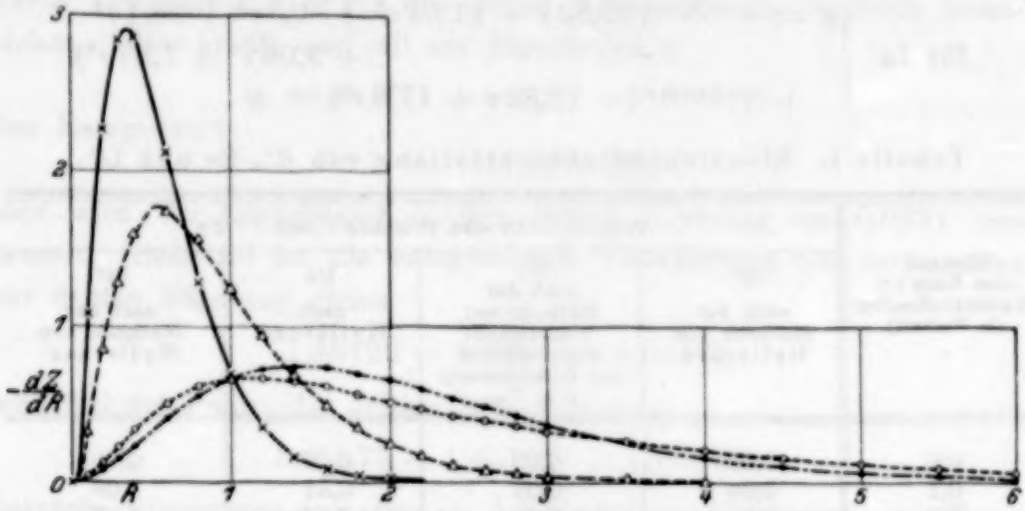


Fig. 1. Elektronenverteilung in H^-, He und Li^+.
$\times$ ——— $\times$ Li^+, Δ – – – Δ He, $\bigcirc$ · · · · · · $\bigcirc$ H^-, $\bullet$ – · – $\bullet$ desgleichen angenähert durch Wasserstoffeigenfunktion mit Abschirmung, R = Abstand vom Kern in Wasserstoffradien,

$$-\frac{dZ}{dR} = \varrho = \frac{\text{Anzahl der Elektronen zwischen } R \text{ und } R + dR}{dR}.$$

richtig 1,13 Wasserstoffradien) und ein viel zu rasches Abfallen der Elektronendichte in großer Entfernung vom Kern. In Tabelle 2 sind einige Daten der drei Atome zusammengestellt.

3. Wir müssen das Ion H^- wegen seiner positiven Bildungswärme als durchaus stabil auch im freien Zustand annehmen, ebenso wie andere edelgasähnliche Ionen (Halogenionen), deren Stabilität allerdings noch erheblich größer ist*. Es erhebt sich die Frage, ob man auch ein Linienspektrum von H^- erwarten darf. Dazu müßten angeregte diskrete Terme existieren. Die Energie solcher Terme müßte sich zusammensetzen aus der Energie des neutralen Wasserstoffatoms, sodann einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dem neutralen Atom und dem neu gebundenen Elektron, und endlich der Austauschenergie zwischen dem ersten und zweiten Elektron. Da das zweite Elektron sein Dichtemaximum in sehr großer Entfernung vom Kern haben müßte (Haupt-

* Bildungswärme um 80 kcal.

Tabelle 2. Einige Daten der Atome H^-, He und Li^+.

	H^-	He	Li^+
Ionisierungsspannung in Vielfachen der Ionisierungsspannung des neutralen Wasserstoffatoms, Rh	0,054 ± 0,003	1,8070	5,589 ± 0,0005
desgl. in Volt	0,74 ± 0,04	24,46	75,85 ± 0,01
desgl. in kcal pro Mol . . .	17 ± 1	560	1825
Entfernung des Maximums der Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit der Elektronen vom Kern in Vielfachen des Radius der innersten Bahn des Wasserstoffatoms	1,13	0,55	0,35
in Ångström	0,60	0,29	0,19
Mittlere Entfernung der Elektronen vom Kern* in Vielfachen des Wasserstoffradius	2,43	0,93	0,55
in Ångström	1,29	0,49	0,29

quantenzahl mindestens 2, effektive Kernladung äußerst klein), wird die Austauschenergie sicher sehr klein, die elektrostatische Wechselwirkung erfahrungsgemäß noch kleiner. Es werden demnach angeregte diskrete Terme des Orthosystems wohl existieren, ihre Energie wird sich aber äußerst wenig von der Energie des neutralen Wasserstoffatoms unterscheiden, und ihre Interkombinationen müssen sich deshalb im äußersten Infrarot befinden müssen. Die Terme eines eventuellen Parasystems dagegen müßten wahrscheinlich (weil Austauschenergie > elektrostatische Wechselwirkung) sogar höher als der Grundterm des neutralen Wasserstoffs liegen und entsprechen daher denselben Energiewerten, die auch ein neutrales Wasserstoffatom plus einem frei beweglichen Elektron annehmen kann, d. h. sie würden zusammenfallen mit Termen des kontinuierlichen Spektrums von H^-. Also existieren keine diskreten Terme des Parasystems von H^-, und es kann keine diskrete Spektralserie geben, die den Grundterm des H^- als Endzustand besitzt. Ähnliches gilt wahrscheinlich auch für andere negative Ionen mit Edelgascharakter**.

* $\frac{\int \varrho(r)\, r\, dr}{\int \varrho(r)\, dr}$.

** Herrn Prof. Sommerfeld bin ich dankbar für den Hinweis darauf, daß „negative Funkenspektren" niemals beobachtet sind.

Zur Kenntnis des Zeemaneffekts und der Hyperfeinstruktur im Antimonbogenspektrum.

Von **Hermann Löwenthal** in Tübingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Juli 1929.)

Es werden die Zeemaneffekte von 18 Linien des Sb I angegeben. Sie bestätigen die von Mc Lennan und Mc Lay festgestellte Termordnung, die im Einklang mit der von Hund vorhergesagten steht. Aus dem Zeemaneffekt läßt sich weiter schließen, daß das Antimon nicht dem Russell-Saundersschen Kopplungsschema folgt. Für den Term $p^2P_{1/2}$ wird das Vorhandensein einer Hyperfeinstruktur nachgewiesen, dadurch wird ein von Green und Loring hervorgehobenes Versagen der g-Summenregel aufgeklärt. Ferner werden dem schon bekannten Kombinationsschema der ultraroten Linien einige Ergänzungen zugefügt.

Über den Zeemaneffekt des Sb I ist bisher nur wenig bekannt, auch die Kenntnis von der Termordnung ist noch sehr unvollständig; nur für etwa $^2/_5$ aller Bogenlinien in dem Wellenlängenbereich von 1437 bis 12119 Å.-E. sind die Termkombinationen ermittelt.

Neuere Zeemaneffektmessungen, aus denen die magnetischen Termaufspaltungsfaktoren (g-Werte) hinreichend abgeleitet werden können, um daraus eine Kontrolle der aus den Schwingungsdifferenzen erhaltenen Termordnung zu gewinnen, liegen nicht vor.

Die ersten Zeemaneffektmessungen (9 Linien) sind von Purvis* angegeben worden. Als Lichtquelle diente ein Funke in Luft, als Spektralapparat ein großes Konkavgitter. Ausgedehntere und exaktere Messungen hat van der Harst** ausgeführt. Lichtquelle war außer dem Luftfunken zum Teil ein Vakuumfunken, Spektralapparat großes Konkavgitter. Nach van der Harsts Messungen bedürfen die von Purvis angegebenen Aufspaltungswerte $\frac{d\lambda}{\lambda^2 . H}$ einer erheblichen Korrektur. Van der Harst berechnete die von Purvis mit 39980 Gauß angegebene Feldstärke zu 28700 Gauß. Van der Harst gibt die Zeemantypen von 27 Linien an. Seine Meßergebnisse sind wegen in mehreren Fällen ungenügender Auflösung nicht hinreichend, um die g- und j-Werte daraus abzuleiten.

Während der Durchführung meiner Arbeit erschien ein kurzer Bericht von Green und Loring*** über die Termordnung des Sb I, worin

* Proc. Cambridge Phil. Soc. **14**, 216, 1907.
** Proc. Amsterdam **22**, 300, 1920.
*** Phys. Rev. **31**, 707, 1928.

auf Zeemaneffektmessungen dieser Verfasser Bezug genommen wird. Die Messungen selbst sind nicht angegeben.

Experimenteller Teil. Für die Aufnahmen des Zeemaneffekts stand das große Tübinger Gitter zur Verfügung (Dispersion in der Gitternormalen $\lambda = 12450$ Å.-E. 2,624 Å.-E. pro Millimeter in I. Ordnung). Lichtquelle war eine Vakuumbogenlampe mit 2,5 mm Argondruck.

Die Elektroden für die Lampe wurden aus Messingstreifen hergestellt, auf diese wurden mit Hilfe einer Zinn-Silber-Legierung (Schmelzpunkt ungefähr 400° C) Plättchen aufgelötet, die aus Antimon (Kahlbaum) herausgesägt waren. Der Bogenstrom (Gleichstrom) betrug bei einer Spannung von 48 Volt $2^1/_2$ Amp., die Feldstärke $\sim$ 43000 Gauß. Der Bogen wurde mit einem Quarz-Steinsalz-Achromat von Zeiss auf den Spalt abgebildet. Die Belichtungsdauer betrug meist 6 Stunden.

Photographiert wurden die ultravioletten Linien von $\lambda\lambda = 2311-4033$. Für Ultraviolett wurden Hauffplatten Extrarapid benutzt, diese wurden für Rot* mit Pinachromblau und Pinaverdol sensibilisiert, außerdem wurden gelegentlich auch Ilford-Platten (panchromatisch) verwendet.

Die Lichtstärke des Bogens blieb hinter der van der Harsts, es konnten nur 18 Linien ausgewertet werden, jedoch war die Auflösung der Zeemantypen vollkommen, so daß die Termaufspaltungsfaktoren g und die inneren Quantenzahlen der Terme aus den Zeemantypen mit Sicherheit ermittelt werden konnten.

Die Ausmessung der Zeemaneffekte geschah mit einem Zeisskomparator, die Auswertung der Landéschen Termaufspaltungsfaktoren g erfolgte in bekannter Weise aus den symmetrisch korrigierten Zeemantypen**.

Das Ziel der Zeemaneffektmessung war in erster Linie eine Kontrolle der in mehreren neueren Arbeiten festgelegten Termordnung, diese sind bisher lediglich auf den Nachweis bestimmter wiederkehrender Schwingungsdifferenzen gegründet; der Zeemaneffekt dagegen liefert unmittelbar die inneren Quantenzahlen der kombinierenden Terme und ihre Termaufspaltungsfaktoren.

---

* Die bei Kayser (Handb. d. Spektroskopie, Bd. 6) von Kratzer als stark bezeichneten Linien $\lambda\lambda = 7145-7480$ konnten weder beobachtet noch auf sensibilisierten Platten trotz der langen Belichtungsdauer erhalten werden. Die Messung der Linien mit der Dispersion 2,6 Å.-E. pro Millimeter ergab, wie von Walters (F. M. Walters, Scient. Pap. Bur. Stand. **17**, 1921) zuerst bemerkt, daß diese Antimon- und Bleilinien II. und III. Ordnung sind. Photographisch konnten lediglich einige starke Antimonfunkenlinien erhalten werden: $\lambda\lambda = 5894$, 5910, 6005, 6080 und 6130 Å.-E.

** Back-Landé, S. 152—175.

Den ersten Versuch, das Linienspektrum des Antimons zu analysieren, haben Kayser und Runge* unternommen. Sie konnten vier konstante Schwingungsdifferenzen finden, von denen drei, wie heute feststeht, Differenzen von vier Grundtermen darstellen.

Viel tiefer dringt eine Untersuchung von Ruark, Foote, Mohler und Chenault** ein. Die Verfasser geben etwa 100 Termkombinationen an, aus denen sie auf 32 Terme schließen, deren relative Lage sie angeben. Die Absolutlage des tiefsten Terms wird von ihnen zu $\nu = 70853{,}47\,\mathrm{cm}^{-1}$ angesetzt. Die Ionisationsspannung ist nur ungenau bekannt ($8{,}5 \pm 1$ Volt).

F. Hund*** hat auf Grund theoretischer Erwägungen die Termstruktur des Sb I angegeben. In der Stickstoffgruppe, der Antimon (Kernladungszahl 51) angehört, sind im Grundzustand nach einer abgeschlossenen Gruppe von zwei s-Elektronen drei äquivalente p-Elektronen gebunden. Für das Antimon ist die Elektronenkonfiguration im Grundzustand $5s^2\,5p^3$. Hieraus ergeben sich als Grundterme unter Berücksichtigung des Paulischen Äquivalenzprinzips folgende Terme:

$$^4S_{3/2},\quad ^2D_{3/2},\quad ^2D_{5/2},\quad ^2P_{1/2},\quad ^2P_{3/2}.$$

Der tiefste Term ist $^4S_{3/2}$. Das Antimonion hat fünf Grundterme, nämlich $^3P_{2,1,0}$ und die höher als diese liegenden metastabilen Terme $^1S_0$ und $^1D_2$. Die Hinzufügung eines s-Elektrons ergibt außer den von Hund angegebenen Termen $^4P_{1/2,3/2,5/2}$ und $^2P_{1/2,3/2}$ noch drei weitere Terme, nämlich $^2S_{1/2}$, $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$, die sich auf die beiden oben genannten metastabilen Terme des Ions aufbauen. Von den Grundtermen ausgehend, sind Kombinationen mit den Termen $5p^2\,6s$, $5p^2\,5d$ zu erwarten, McLennan und McLay**** haben nachgewiesen, daß die von Ruark und Mitarbeitern empirisch ermittelten zehn tiefsten Terme mit der theoretisch erwarteten Termordnung im Einklang sind. Danach sind die fünf tiefsten Terme die fünf Grundterme (Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^3$) des Hundschen Schemas, die fünf nächst höheren Terme gehören der

---

* Wied. Ann. **52**, 100, 1894.

** Scient. Pap. Bur. Stand. **19**, 1923—1924, Nr. 490. — Für ihre Arbeit benutzten sie Wellenlängenmessungen des Antimons von Schippers, Kretzer und Randall (Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 6), F. M. Walters (Scient. Pap. Bur. Stand. **17**, 161, 1921), L. und E. Bloch (Journ. de phys. **4**, 622, 1914), T. Takamine und S. Nitta (Memoirs Kyoto Coll. of Sc. **2**, 117, 1917), J. C. McLennan, J. F. T. Young und H. J. C. Ireton (Proc. Roy. Soc. **98**, 95, 1920) und von L. und E. Bloch (C. R. **171**, 709, 1920). Sämtliche bei Ruark und Mitarbeitern angegebenen Antimonlinien wurden auch hier für die weiteren Untersuchungen des Spektrums benutzt.

*** F. Hund, Linienspektren, S. 196, Abb. 39.

**** Trans. Roy. Soc. Canada **21**, 63, 1927.

Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^2\,6s$ an. Durch Kombinationen der Terme dieser beiden Elektronenkonfigurationen erfahren 21 Linien ihre Deutung. Die von McLennan und McLay* im äußersten Ultraviolett gefundenen Absorptionslinien $\lambda\lambda$ = 1481, 1483,5, 1514,1 und 1525,2 Å.-E., von denen man erwarten sollte, daß sie von den Grundtermen ausgehen, zeigen auffälligerweise nicht deren Differenzen; die Erklärung dieser Linien steht noch aus.

In Tabelle 1 ist das Ergebnis der Zeemaneffektmessungen wiedergegeben. Unter I stehen die Intensitäten nach Schippers**, die Wellenlängen in Internationalen Einheiten, die Wellenzahlen, sowie die beobachteten Zeemantypen in Lorentzeinheiten. Aus jedem Zeemantyp ist der Termaufspaltungsfaktor der kombinierenden Terme abgeleitet. Die so ermittelten g und j sind unter II zusammengestellt. Unter II stehen in der obersten Zeile die aus dem Zeemaneffekt abgeleiteten j-Werte, darunter die Terme in Schwingungszahlen (tiefster Term mit Null bezeichnet, höhere Terme mit wachsenden positiven Zahlen). In Zeile 3 stehen die zugehörigen Termsymbole (nach McLennan und McLay); in den fünf ersten Kolonnen: die Grundterme (Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^3$), in den fünf weiteren Kolonnen: ein Teil der Terme der Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^2\,6s$. Die darauf folgenden Terme $\varkappa$, λ, μ, ν_1 gehören zu einer von Ruark und Mitarbeitern angegebenen Termgruppe, deren Deutung noch aussteht.

Die empirisch gefundenen g-Werte erlauben eine erste Kontrolle des Termsystems dadurch, daß die aus verschiedenen Kombinationen, welche einen Term gemeinsam haben, ermittelten g-Werte auch gleiche g ergeben müssen. Dies ist innerhalb der Fehlergrenzen in der Tat der Fall (Spalte II). In der zweituntersten Zeile stehen die Mittelwerte der g (bei der Mittelung werden nur die aus den völlig aufgelösten komponentenreichen Typen ermittelten g-Werte berücksichtigt). Die Abweichung der g-Werte vom Mittelwert bleibt durchgängig unter 3 %.

Die mit T bezeichneten Typen haben das Aussehen von Zeemantripletts, sind jedoch durchgängig unaufgelöste Typen von mehr als drei Komponenten, entstehend durch Kombinationen zweier Terme mit fast gleichen g-Werten ($g_1 - g_2 \approx 0$). Sofern der g-Wert des einen Niveaus bekannt ist, was für die eingeklammerten g zutraf, läßt sich der g-Wert des anderen Terms näherungsweise bestimmen.

---

* Trans. Roy. Soc. Canada **19**, 89, 1925.

** l. c.

Tabelle 1 (I).

Intensität	λ Å.-E. Intern. System	ν	Zeemantypus in Lorentzeinheiten	Gitterordnung
6	2311,5 *	43 248,7	± (0,186) **1,793** 1,955	V
4	2445,53	40 878,6	± (0,175) (**0,524**) 0,745 **1,094** 1,443	III
6	2528,54	39 536,6	± (0) 1,148 *T*	V
6	2598,08	38 478,4	± (0) 0,851 *T*	IV
6	2598,08	38 478,4	± n. b. (0,171) n. b. (0,513) 0,690 n. b. (**0,856**) 1,033 **1,376** 1,719 2,062	IV
4	2612,32	38 268,7	± (0) 1,294 *T*	V
4	2652,61	37 687,5	± (0) 1,302 *T*	IV
5	2670,66	37 432,8	± n. b. (0,408) 0,471 (**1,227**) **1,304** 2,109	III
4	2682,76	37 264,9	± (0) 1,277 *T*	IV
4	2718,91	36 768,6	± (0,122) (**0,395**) 0,869 **1,128** 1,435	IV
5	2769,90	36 091,2	± (**0,281**) **0,425** (0,753) 0,946 1,461 n. b. 1,980	III
5	2877,92	34 737,2	± **0,158** (**0,729**) 1,604	V
4	3029,82	32 995,7	± (0,280) 0,973 **1,538**	IV
4	3232,54	30 926,5	± (0) 1,277 *T*	IV
4	3267,50	30 595,6	± (0,160) 0,845 Randmessung (0,065 — 0,258) 0,784 — 0,912	V
3	3637,83	27 481,6	± (0,214) (**0,628**) 1,062 **1,494** 1,910	IV
3	3722,79	26 854,0	± (0,819) 1,528	II
3	4033,56	24 785,0	± (0,527) **0,747** n. b. 1,802	III

* Aus Selbstumkehr gemessen.
Die mit n. b. bezeichneten Komponenten sind nicht beobachtet.

Tabelle 1 (II).

j	$^3/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^5/_2$	$^1/_2$	$^3/_2$	$^3/_2$	—	—	$^3/_2$
Termgröße	0	8511,9	9853,5	16394,4	18463,2	43248,5	45944,5	48331,9	46990,1	49390,1	55231,7	55727,7	56150,9	56731,9
	$^4S_{3/2}$	$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^4P_{3/2}$	$^4P_{5/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$\varkappa$	λ	μ	ν_1
2311,5	1,967					2,314								
2445,53		0,920								1,269				
2528,54			(1,219)							(1,267)				
2598,08		(0,902)							(1,004)					
2598,08			1,204					1,547						
2612,32					(1,277)									(1,311)
2652,61					1,302								1,302	
2670,66		0,896					1,712							
2682,76					1,277							1,277		
2718,91					1,265						0,991			
2769,90			1,205				1,724							
2877,92		0,883				2,334								
3029,82				0,692						1,255				
3232,54					1,277					1,277				
3267,50				0,684					1,004					
3637,83					1,284		1,704							
3722,79				0,709		2,347								
4033,56					1,275	2,330								
Mittelwert g =	1,967	0,889	1,205	0,688	1,277	2,332	1,713	1,547	1,004	1,277				
Theor. Wert g =	2,000	0,800	1,200	0,667	1,333	2,667	1,733	1,600	0,667	1,333				

Tabelle 2.

$j = 1/2$	A	$g_{beob.}$	C	$j = 3/2$	A	$g_{beob.}$	C	$j = 5/2$	A	$g_{beob.}$	C
$^2P_{1/2}$	0,667	0,688	0,667	$^4S_{3/2}$	2,000	1,967	1,333	$^2D_{5/2}$	1,200	1,205	1,200
				$^2P_{3/2}$	1,333	1,277	1,467				
				$^2D_{3/2}$	0,800	0,889	1,333				
				$\sum g$	4,133	4,133	4,133				

Tabelle 3a.

	A	$g_{beob.}$	B	C
$^4P_{1/2}$ . . .	2,667	2,332	2,000	2,000
$^2P_{1/2}$ . . .	0,667	1,004	1,333	1,333
Teil-$\sum g$.	3,333	3,336	3,333	3,333
$+ \, ^2S_{1/2}$ . .	2,000	(1,997)	2,000	2,000
$\sum g$ . . .	5,333	5,333	5,333	5,333

Tabelle 3b.

	A	$g_{beob.}$	B	C
$^4P_{3/2}$ . . .	1,733	1,713	1,667	1,667
$^2P_{3/2}$ . . .	1,333	1,277	1,400	1,200
Teil-$\sum g$.	3,067	2,990	3,067	2,867
$+ \, ^2D_{3/2}$.	0,800	(0,877)	0,800	1,000
$\sum g$ . . .	3,867	3,867	3,867	3,867

Tabelle 3c.

	A	$g_{beob.}$	B	C
$^4P_{5/2}$ . . .	1,600	1,547	1,600	1,467
$+ \, ^2D_{5/2}$ . .	1,200	(1,253)	1,200	1,333
$\sum g$ . . .	2,800	2,800	2,800	2,800

Anwendung der g-Summenregel. Nach der Paulischen g-Summenregel ist die Summe der experimentell bestimmten Termaufspaltungsfaktoren g von Termen mit gleicher innerer Quantenzahl jeder bestimmten Elektronenkonfiguration ohne Rücksicht auf die spezielle Art der Kopplung der Quantenvektoren dieselbe wie die Summe der g-Werte, die nach Landés g-Formel berechnet sind. Der beobachtete g-Wert eines Terms braucht dabei nicht mit dem berechneten g-Wert übereinzustimmen.

Tabelle 2 gibt für die Grundterme die g-Summen. Die g der Terme mit $j = 1/2$, $j = 3/2$ und $j = 5/2$ sind jeweils in einer Kolonne angeordnet. Unter A stehen die g nach Landés g-Formel (Kopplungsschema von Russell-Saunders), unter C die g-Werte, die dem Kopplungsschema* $\{(s_1 l_1)(s_2 l_2) s_3 l_3)\} = \{j_1 j_2 j_3\} = j$ folgen. In diesem Falle ist im Ion bereits nicht mehr die Russell-Saundersche Kopplung zugrunde gelegt.

* S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, ZS. f. Phys. **35**, 618, 1926.

Die $g_{\text{beob.}}$ liefern in der Tat die geforderte g-Summe, mit Ausnahme des g-Wertes von $p^2P_{1/2}$, der 4 % größer ist als der theoretische Wert. Diese Abweichung übersteigt die Fehlergrenzen und ist sicher reell. Es wird darauf später eingegangen.

Tabelle 3 enthält die g-Summe für die s-Terme (Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^2\,6s$) nach gleichen j geordnet. Unter A stehen wieder die g nach Landés g-Formel (Kopplungsschema von Russell-Saunders), unter C wieder die g-Werte dem Kopplungsschema

$$\{(s_1 l_1)(s_2 l_2)(s_3 l_3)\} = \{j_1 j_2 j_3\} = j$$

entsprechend. Von abweichender Art ist in Tabelle 3 die Berechnung der g-Werte unter B. Sie sind abgeleitet unter der Annahme, daß die beiden letztgebundenen Elektronen des Ions im Grundzustand (p-Elektronen) dem Kopplungsschema von Russell-Saunders folgen und die Anlagerung des dritten Elektrons ($6s$) zu dem Kopplungsschema führt:

$$\{(s_1 s_2)(l_1 l_2)\}(s_3 l_3) = (sl) j_3 = j.$$

Die Terme dieser Konfiguration sind nicht alle beobachtet. Es fehlen die $s^2S_{1/2}$ und $s^2D_{3/2,\,5/2}$, welche auf die metastabilen Terme p^1S_0 und p^1D_2 des Ions aufgebaut sind. Es ist deshalb für diesen Fall nicht möglich, die g-Summenregel direkt zu prüfen, man kann aber die g-Werte der unbeobachteten Terme rückwärts aus der g-Summe schließen (eingeklammerte g in Tabelle 3). Insbesondere zeigt Tabelle 3a für die Teilsumme g von $s^4P_{1/2}$ und $s^2P_{1/2}$ den theoretischen Wert 3,33, woraus für den nicht beobachteten Term $s^2S_{1/2}$ der g-Wert 2,0 folgt.

Die beobachteten g liegen durchgängig zwischen A und C, nicht aber zwischen A und B oder zwischen B und C. Daraus folgt, daß die Bindung der $5p^2$-Elektronen im Antimonion nicht mehr dem Russell-Saundersschen Kopplungsschema folgt.

Bei den Linien 3029,8 ($p^2s^2P_{3/2} - p^{3\,2}P_{1/2}$), 3267,5 ($p^2s^2P_{1/2} - p^{3\,2}P_{1/2}$) und 3722,8 ($p^2s^4P_{1/2} - p^{3\,2}P_{1/2}$) wurde eine anomale Verbreiterung der einzelnen Zeemankomponenten beobachtet, welche die Messung der Zeemaneffekte merklich unsicher macht. Diese Anomalie findet ihre Erklärung darin, daß die beiden letztgenannten Linien im feldlosen Zustand in hoher Gitterordnung deutlich eine Hyperfeinstruktur zeigen. Diese muß dem den beiden Linien gemeinsamen Term $p^2P_{1/2}$ zukommen, weil andere Kombinationen mit den Termen $s^4P_{1/2}$ und $s^2P_{1/2}$ keine Hyperfeinstruktur erkennen lassen. Die feldlose Feinaufspaltung der aus zwei Feinstrukturkomponenten bestehenden Linie beträgt 0,45 cm^{-1}. Wenn man diese

Feinstruktur ebenso wie beim Wismut* einem Kernmoment** i zuschreibt, so läßt sich die Verbreiterung der Zeemankomponenten leicht verstehen.

Die Totalbreite δ der Zeemankomponenten für die Linie 3267, (Fig. 1) läßt sich aus der folgenden Formel berechnen, die ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn Goudsmit verdanke: $\delta = \frac{\Delta\nu}{i + {}^1/_2}\, 2i\,{}^1/_2$, worin $\Delta\nu$ die beobachtete Aufspaltung des Terms und i das Kernmoment in Quanteneinheiten darstellt. Die Komponentenbreite der Linie 3267,5 läßt sich nur der Größenordnung nach bestimmen und beträgt etwa $\delta = 0{,}3\,\mathrm{cm}^{-1}$, woraus sich $i = 1$ ergibt. Die Messung läßt sich aber nicht genügend genau ausführen, um zwischen $i = 1$, ${}^3/_2$ oder 2 entscheiden zu können. Der Wert $i = {}^1/_2$ ist sicher ausgeschlossen, weil dann jede Zeemankomponente aus zwei Feinstrukturkomponenten bestehen würde, deren Trennung sichtbar wäre. Der für den Term $p^3\,{}^2P_{1/2}$ gemessene g-Wert ist, wie man aus Tabelle 1 ersieht, etwas größer, als es die g-Formel ($g = 0{,}67$) verlangt. Diese Abweichung wird ersichtlich durch das Vorhandensein der Feinstruktur verursacht. Einer freundlichen brieflichen Mitteilung der Herren Green und Loring*** verdanke ich die Kenntnis ihrer Zeemaneffektmessungen des Sb I. Für den Term $p^3\,{}^2P_{1/2}$ finden sie aus den Linien 3029 $g = 0{,}746$, 3267 $g = 0{,}744$ und aus 3722 $g = 0{,}69$. Green und Loring, welche eine Hyperfeinstruktur der feldlosen Linien nicht erwähnen, also sie anscheinend auch nicht beobachtet haben, erblicken**** in der starken Abweichung vom theoretischen Wert $g = 0{,}667$ einen Verstoß gegen die g-Summenregel. Eine so weitgehende Schlußfolgerung, die die Grundlagen der Theorie des anomalen Zeemaneffekts erschüttern müßte, ist indes keineswegs notwendig. Einerseits finde ich die Abweichung des von mir beobachteten g-Wertes 0,69 vom theoretischen 0,67 nicht so groß als Green und Loring, die für $g_{\mathrm{beob.}}$ 0,74 fanden, und

Fig. 1.
$4\,{}^1/_2$fache Vergrößerung der Linie 3267,5 (Gitterordnung IV) 1 mm = 1,38 cm−1 = 0,68 Lorentzeinheiten.

* E. Back und S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928.

** W. Pauli jr., Naturwissensch. **12**, 741, 1924.

*** Für die freundliche Mitteilung möchte ich auch an dieser Stelle noch bestens danken.

**** An exception of Pauli's g-sum rule. Phys. Rev. **33**, 286, 1929.

andererseits ist die von mir beobachtete Abweichung gerade von der bei Berücksichtigung der Hyperfeinstruktur zu erwartenden Größe.

Fig. 1 zeigt eine Vergrößerung der Linie 3267, wo deutlich die Hyperfeinstruktur der unmagnetischen Linie zu sehen ist, außerdem ist im Zeemaneffekt eine deutliche Verbreiterung der Komponenten wahrzunehmen.

Tabelle 4 enthält die Grundmultiplettgruppe von 21 Linien, welche von Ruark und Mitarbeitern* angegeben worden ist. McLennan und McLay haben die Einordnung dieser Gruppe in das Hundsche Schema vollzogen, diese Einordnung ist in Tabelle 4 durch die Termsymbole am oberen und linken Rande angegeben. Die Auswertung der Zeemaneffekte in Tabelle 1 ermöglicht, nunmehr auch die beobachteten g-Werte hinzuzufügen. Dabei ergibt sich zugleich die Aufklärung einer bisher noch verbliebenen Unstimmigkeit: Ruark und Mitarbeiter schrieben der Linie $\lambda = 2598{,}08$ zwei Kombinationsmöglichkeiten zu, entweder $1s - \delta$ oder $3d_1 - \gamma$. McLennan und McLay* vermuten, daß in $\lambda = 2598{,}08$ zwei Linien zusammenfallen und deuteten diese als $s^4P_{5/2} - p^2D_{5/2}$ und $s^2P_{1/2} - p^2D_{3/2}$. Bei meinen Aufnahmen sind hier in IV. Ordnung im feldlosen Zustand zwei getrennte Linien mit dem Abstand $\Delta\nu = 0{,}66\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet. Diesem Befund entspricht auch der Zeemaneffekt von 2598, der deutlich die Übereinanderlagerung zweier voneinander unabhängiger Zeemantypen zeigt, nämlich den Typus $\pm$ (0,171) (0,513) 0,690 (0,856) 1,033 1,376 1,719 2,062 einerseits und den Triplettypus $\pm$ (0) 0,851 andererseits, woraus für die kombinierenden Terme die g-Werte 1,204 und 1,547 einerseits und 0,902 und 1,004 andererseits folgen.

Malurkar** gibt zu der von Ruark und Mitarbeitern gefundenen Termgruppe η, Θ, i_2 usw., die wohl der Elektronenkonfiguration $5s^2\,5p^2\,5d$ angehört, die zugehörigen j-Werte an. Der Zeemaneffekt (siehe Tabelle 1) bestätigt, daß den Termen $\varkappa$ und ν_1 die j-Werte $^3/_2$ zukommen.

Tabelle 5 enthält das Wellenzahlenschema einer Gruppe von Linien des roten und ultraroten Spektralbereichs. Die Horizontaldifferenzen sind die der fünf Grundterme, sie kombinieren mit insgesamt zwölf Termen zwischen den Größen 54000 und 63000. Von diesen zwölf Termen sind fünf von Ruark und Mitarbeitern angegeben, die Termkombinationen lassen vermuten, daß sämtliche zwölf Terme der Elektronenkonfiguration

---

* l. c.

** Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 87, 1928.

Tabelle 4.

	Termgröße		El.-Konf. $5s^2\,5p^3$		$^4S_{3/2}$ 8511,9	$^2D_{3/2}$ 1341,6	$^2D_{5/2}$ 6540,9	$^2P_{1/2}$ 2068,8	$^2P_{3/2}$
					0	8511,9	9853,5	16394,4	- 13463,2
			$g_{\text{theor.}}$		2,000	0,800	1,200	0,667	1,333
				$g_{\text{beob.}}$	1,967	0,889	1,205	0,688	1,277
El.-Konf. $5s^2\,5p^2\,6s$	$^4P_{1/2}$	43 248,5	2,667	2,332	6 R 2 311,50 43 248,7 1,967; 2,314	5 R 2 877,92 34 737,2 0,883; 2,334	— 	3 3 722,79 26 854,0 0,709; 2,347	3 4 033,56 24 785,0 1,275; 2,330
	2696,0								
	$^4P_{3/2}$	45 944,5	1,733	1,713	5 R 2 175,88 45 944,0 —	5 R 2 670,66 37 432,8 0,896; 1,712	5 R 2 769,94 36 091,2 1,205; 1,724	3 3 383,15 29 549,8 —	3 3 637,83 27 481,3 1,284; 1,704
	2387,4								
	$^4P_{5/2}$	48 331,9	1,600	1,547	2 R 2 068,38 48 331,6 —	3 2 510,54 39 820,0 —	6 R 2 598,08 38 478,4 1,204; 1,547	— 	—
	— 1341,8								
	$^2P_{1/2}$	46 990,1	0,667	1,004	3 2 127,46 46 989,6 —	6 R 2 598,08 38 478,4 0,902; 1,004	— 	4 R 3 267,50 30 595,6 0,684; 1,004	2 3 504,45 28 527,0 —
	2400,0								
	$^2P_{3/2}$	49 390,1	1,333	1,277	4 2 023,86 49 394,7 —	6 R 2 445,53 40 878,6 0,920; 1,269	6 R 2 528,54 39 536,6 1,219; 1,267	4 R 3 029,82 32 995,7 0,692; 1,255	4 R 3 232,54 30 926,5 1,277; 1,277

Tabelle 5. Wellenzahlenschema.

	$^4P_{1/2}$ 42 248,5	$^4P_{3/2}$ 45 944,5	$^2P_{1/2}$ 46 990,1	$^4P_{5/2}$ 48 331,9	$^2P_{3/2}$ 49 390,1	Termgröße	j	Termbezeichnung nach Ruark
$\Delta\nu =$	269,6	1045,6	1341,8	1058,2				
	(1) 10 947,15	(15) 8 249,30	—	—	—	54 194,7	$^1/_2$ oder $^3/_2$	
	(2) 11 885,01 *	(30) 9 188,40 *	—	—	—	55 133,2	$^1/_2$ „ $^3/_2$	i_1
	(2) 12 060,80	(130) 9 362,80	—	—	—	55 308,2	$^1/_2$ „ $^3/_2$	
	(6) 12 615,38	(35) 9 918,0	(45) 8 871,9	—	—	55 862,8	$^1/_2$ „ $^3/_2$	
	(4) 12 744,37	(15) 10 047,2	(15) 8 998,7 ?	—	—	55 992,3	$^1/_2$ „ $^3/_2$	
	—	(1) 11 465,02	—	(20) 9 077,3	—	57 409,3	$^5/_2$	
	(2) 14 826,01	(1) 12 130,03	(1) 11 084,0	(40) 9 741,2	—	58 073,8	$^3/_2$	
	(2) 15 340,01 *	(2) 12 643,98 *	(2) 11 598,29 *	—	—	58 588,4	$^1/_2$	0_2
	(2) 15 403,48 *	(2) 12 707,56 *	(2) 11 661,89 *	—	—	58 652,0	$^1/_2$	0_1
	—	(2) 12 889,95 *	—	(20) 10 501,5 *	(50) 9 442,8 *	58 833,7	$^5/_2$	ϱ
	(5) 17 750,8	(1) 15 054,84 *	(1) 14 009,04	—	—	60 999,2	$^1/_2$	Φ
	—	(3) 17 954,9	(2) 16 909,14	—	(2) 14 509,10	63 899,3	$^1/_2$ oder $^3/_2$	

* Die von Ruark und Mitarbeitern angegebenen Kombinationen sind mit einem * versehen. Die Intensitäten der Linien werden durch die Zahlen in ( ) angegeben. — Bei den Intensitäten bedeuten die Zahlen über 10 Galvanometerausschläge.

$5s^2 5p^2 6p$ angehören. Die j-Werte sind nur aus den Kombinationen erschlossen und zum Teil unsicher. Zeemaneffekte der Linien ließen sich bisher nicht beobachten.

Herrn Prof. Dr. E. Back, jetzt in Hohenheim, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete wertvolle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach möchte ich für die Überlassung der Hilfsmittel des Instituts meinen besten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. S. Goudsmit aus Ann Arbor (Michigan), der zurzeit hier weilt, verdanke ich viele wertvolle Anregungen.

Tübingen, Physikalisches Institut, im Mai 1929.

Zur Theorie des Faradayeffekts.

Von **L. Rosenfeld**, z. Zt. in Zürich.

(Eingegangen am 27. Juli 1929.)

Es wird der Faradayeffekt von Atomen mit normaler Multiplettstruktur behandelt. Ein Stabilitätssatz wird abgeleitet, ferner die Temperaturabhängigkeit in den beiden extremen Fällen hoher und tiefer Temperaturen untersucht. Für hohe Temperaturen ist der Faradayeffekt hinreichend weit von den Absorptionsstellen unabhängig von der Spinanomalie (Satz von C. G. Darwin). Bei tiefen Temperaturen und schwachen Feldstärken gilt angenähert Proportionalität mit dem paramagnetischen Moment. Als Nebenergebnis erscheinen die zweiten Näherungen der Intensitäten der Zeemankomponenten. Die Resultate gelten unabhängig von jeder Annahme über die magnetische Wechselwirkungsenergie.

§ 1. Allgemeine quantenmechanische Formel für den Faradayeffekt. Betrachten wir ein Atom als ein System von Drehelektronen im Felde des Kernes und vernachlässigen wir zunächst die Spinwechselwirkung*, so bekommen wir Energiezustände

$$W^{(n,l)} \equiv W^{(l)}**, \tag{1}$$

die von der Hauptquantenzahl n und von der Azimutalquantenzahl l abhängen. Sie lassen sich noch in Systeme von verschiedenen Multiplizitäten $(2s+1)$ einteilen; hier wollen wir nur ein bestimmtes Termsystem mit der Multiplizität $(2s+1)$ ins Auge fassen, d. h. wir vernachlässigen die Interkombinationen der verschiedenen Termsysteme***.

Bringen wir das Atom in ein äußeres Magnetfeld H, dessen Richtung wir als z-Achse wählen, und berücksichtigen wir gleichzeitig die Spinwirkung, so spaltet jeder der Zustände (1) in $K_l = (2l+1)(2s+1)$ Terme

$$W_m^{(n,l,j)} = W^{(n,l)} + \overline{W}_m^{(n,l,j)} \tag{2}$$

auf; j ist die innere, m die magnetische Quantenzahl. Wenn die Larmorrotation $\mu_0 H \left(\mu_0 = \text{Bohrsches Magneton} = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e}{m_0 c}\right)$ klein ist gegenüber der Multiplettaufspaltung β_l, hat man in erster Näherung

$$\overline{W}_m^{(n,l,j)} = m\, g_l(j)\, \mu_0 H + \beta_l \gamma_l(j), \tag{3}$$

---

* Wir nehmen also an, daß diese Wechselwirkung gegenüber den Coulombschen Kräften klein sei („normale" Termordnung).

** Wir unterlassen häufig den Index n, der die Hauptquantenzahl darstellt.

*** Im Einklang mit der in Note * erwähnten Annahme.

mit den Landéschen Faktoren*

$$\left.\begin{aligned} g_l(j) &= 1 + \frac{\delta_l(j)}{2j(j+1)}, \quad \delta_l(j) = j(j+1) + s(s+1) - l(l+1), \\ \gamma_l(j) &= j(j+1) - l(l+1) - s(s+1). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Für die Frequenzen setzen wir

$$h\nu_{m\,m'}^{(n,l,j;\,n',l',j')} = W_m^{(n,l,j)} - W_{m'}^{(n',l',j')}. \tag{5}$$

Wenn (X, Y, Z) das elektrische Moment des Atoms im Magnetfeld bezeichnet, so ist die Intensität des Überganges $n'l'j'm' \to nljm$ für $m' = m \pm 1$ proportional

$$I_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)} = |X_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)}|^2. \tag{6}$$

Wenn nun N die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit, λ, ν die Vakuumwellenlänge bzw. die Frequenz der einfallenden Strahlung und $\bar{n}$ der (mittlere) Brechungsindex für diese Frequenz bedeuten, so ist bekanntlich die magnetische Drehung Θ der Polarisationsebene pro Längeneinheit gegeben durch

$$\Theta = \frac{4\pi^2\beta}{\lambda\bar{n}},$$

mit

$$\beta = \frac{2N\nu}{hS} \sum_{\substack{n'l'j'm' \\ nljm}} \frac{(m-m')\,I_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)}\, e^{-\frac{W_m^{(nlj)}}{kT}}}{\left[\nu_{m'm'}^{(n'l'j';\,nlj)}\right]^2 - \nu^2} \tag{7}$$

und

$$S = \sum_{nljm} e^{-\frac{W_m^{(nlj)}}{kT}}. \tag{8}$$

Wir wollen der Einfachheit halber annehmen, daß sich die Atome in den Zuständen (n, l, j) des Grundmultipletts (n, l) befinden. Statt (7) und (8) können wir dann schreiben

$$\beta = \frac{2N\nu}{h\bar{S}} \sum_{n'l'} \sum_{\substack{jm \\ j'm'}} \frac{(m-m')\,I_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)}}{\left[\nu_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)}\right]^2 - \nu^2} e^{-\frac{\overline{W}_m^{(nlj)}}{kT}}, \tag{9}$$

$$\bar{S} = \sum_{jm} e^{-\frac{\overline{W}_m^{(nlj)}}{kT}}; \tag{10}$$

in (7), (8), (9), (10) sind die Summationen zu erstrecken: über m von $-j$ bis $+j$, über j von $|l-s|$ bis $l+s$, und entsprechend für m'

* Bei den Symbolen β_l, $g_l(j)$, $\gamma_l(j)$, $\delta_l(j)$ und den später einzuführenden $P_l(j)$ usw. wird der Index l, wenn kein Mißverständnis zu befürchten ist, fortgelassen.

und j'; allerdings bringen die Auswahlregeln $m' = m \pm 1$, $j' = j$ oder $j \pm 1$ eine Vereinfachung in diesen Summenbildungen. Ferner gilt in (9)

$$l' = l \quad \text{oder} \quad l \pm 1.$$

Nun haben wir in genügend großem Abstand einer Resonanzstelle in einer nach (5) leicht verständlichen Bezeichnungsweise

$$\frac{1}{\left[\nu_{m'm}^{(n'l'j';\,nlj)}\right]^2 - \nu^2} = \frac{1}{\nu^{(l',l)2} - \nu^2}\left[1 - \frac{2\,\bar{\nu}_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\,\nu^{(l',l)}}{\nu^{(l',l)2} - \nu^2}\right]. \tag{11}$$

Schreiben wir (9) in der Form

$$\beta = \sum_{n'l'} \beta_{n'l'},$$

so sehen wir, daß die Anteile $\beta_{n'l'}$, für welche die Formel (11) anwendbar ist, in zwei Bestandteile zerfallen:

$$\beta_{n'l'} = A_{n'l'} + B_{n'l'}, \tag{12}$$

den diamagnetischen

$$\left.\begin{aligned} A_{n'l'} &= \frac{4\,N\nu}{h^2} \cdot \frac{\nu^{(l',l)}\,\mathfrak{A}^{(l',l)}}{(\nu^{(l',l)2} - \nu^2)^2}, \\ \mathfrak{A}^{(l',l)} &= \frac{1}{S}\sum_{\substack{jm \\ j'm'}} (m' - m)\,h\,\bar{\nu}_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\,I_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\,e^{-\frac{\overline{W}_m^{(lj)}}{kT}} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und den paramagnetischen*

$$\left.\begin{aligned} B_{n'l'} &= \frac{2\,N\nu}{h}\,\frac{\mathfrak{B}^{(l',l)}}{\nu^{(l',l)2} - \nu^2}, \\ \mathfrak{B}^{(l',l)} &= \frac{1}{S}\sum_{\substack{jm \\ j'm'}} (m - m')\,I_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\,e^{-\frac{\overline{W}_m^{(lj)}}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

§ 2. Intensitäten. Bevor wir die Formeln (13) und (14) diskutieren, müssen wir die dort auftretenden Intensitäten $I_{m'm}^{(l'j';\,lj)}$ näher betrachten. Um die folgenden Entwicklungen nicht zu unterbrechen, stellen wir in diesem Paragraphen alle nötigen Formeln zusammen.

Wir erinnern zunächst an die Werte der Intensitäten

$$\overset{(0)}{I}{}_{m'm}^{(l'j';\,lj)} = \left|\overset{0}{X}{}_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\right|^2 \tag{15}$$

bei verschwindender Feldstärke. Es ist

$$\overset{0}{X}{}_{m'm}^{(l'j';\,lj)} = \sqrt{C^{(l'l)}}\,\mathfrak{p}_{j'j}^{(l'l)}\,\mathfrak{q}_{m'm}^{(j'j)} \tag{16}$$

* Die Rechtfertigung für diese Bezeichnungen findet sich unten im § 3.

mit folgenden Werten* von C, $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{q}$, die für beliebige normale Multipletts gelten:

$$\left.\begin{aligned} C^{a\,b} &= \frac{D_l^l}{4\,l\,(l+1)}, \\ C^{a,\,l-1} &= \frac{D_{l-1}^l}{4\,l\,(2\,l+1)}, \\ C^{a-1,\,b} &= \frac{D_l^{l-1}}{4\,l\,(2\,l-1)}; \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_{j\,j}^{(l\,l)} &= \frac{R_l(j)}{j\,(j+1)}, \\ \mathfrak{p}_{j,\,j-1}^{(a\,b)} &= \mathfrak{p}_{j-1,\,j}^{(a\,b)} = -\frac{\sqrt{\Gamma_l(j)}}{j\sqrt{(2\,j+1)\,(2\,j-1)}}; \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_{j\,j}^{(l,\,l-1)} &= \mathfrak{p}_{j\,j}^{(l-1,\,b)} = \frac{\sqrt{P_l(j)\,Q_l(j)}}{j\,(j+1)}, \\ \mathfrak{p}_{j-1,\,j}^{(l,\,l-1)} &= \mathfrak{p}_{j,\,j-1}^{(l-1,\,b)} = -\frac{\sqrt{Q_l(j)\,Q_l(j-1)}}{j\sqrt{(2\,j+1)\,(2\,j-1)}}, \\ \mathfrak{p}_{j,\,j-1}^{(l,\,l-1)} &= \mathfrak{p}_{j-1,\,j}^{(l-1,\,b)} = \frac{\sqrt{P_l(j)\,P_l(j-1)}}{j\sqrt{(2\,j+1)\,(2\,j-1)}}; \end{aligned}\right\} \tag{18b}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{q}_{m-1,\,m}^{(j\,j)} &= \mathfrak{q}_{m,\,m-1}^{(j\,j)} = \tfrac{1}{2}\sqrt{(j+m)\,(j-m+1)}, \\ \mathfrak{q}_{m-1,\,m}^{(l,\,j-1)} &= \mathfrak{q}_{m,\,m-1}^{(j-1,\,j)} = \tfrac{1}{2}\sqrt{(j-m)\,(j-m+1)}, \\ \mathfrak{q}_{m,\,m-1}^{(j,\,j-1)} &= \mathfrak{q}_{m-1,\,m}^{(j-1,\,j)} = -\tfrac{1}{2}\sqrt{(j+m)\,(j+m-1)}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dabei sind die $D_l^{l'}$ gewisse Konstanten und die P, Q, R, Γ folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} P_l(j) &= (j+l)\,(j+l+1) - s\,(s+1) \\ &= (-s+j+l)\,(s+1+j+l), \\ Q_l(j) &= s\,(s+1) - (j-l)\,(j-l+1) \\ &= (s-j+l)\,(s+1+j-l), \\ R_l(j) &= j\,(j+1) + l\,(l+1) - s\,(s+1), \\ \Gamma_l(j) &= P_l(j)\,Q_l(j-1). \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

* Die q-Faktoren kann man auf verschiedene Weisen einfach ableiten. Eine Methode zur Bestimmung der p-Faktoren hat P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 281, 1926, angegeben; die Rechnungen, die er auf Grund der älteren Rumpf-Leuchtelektronvorstellung angestellt hat, bleiben natürlich ohne weiteres auf die heutige Spintheorie anwendbar. Vgl. auch die Bemerkung am Ende des Anhangs I.

Nur die hingeschriebenen Elemente sind von Null verschieden; übrigens sorgen noch die obigen Formeln automatisch für die „Berandungseffekte". [Es ist z. B. für den nicht vorhandenen Übergang $l \to l$, $j-1 \to j$, $j-1 = s+l$ von selbst $\Gamma_l(l+s+1) = 0$ usw.] Aus dem leicht zu verifizierenden Summensatz

$$\sum_{\substack{j\,j'\\ m\,m'}} \overset{(0)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = \frac{D_l^{l'}}{3} K_l, \tag{21}$$

erhält man die physikalische Bedeutung der $D_l^{l'}$; es ist nämlich

$$D_l^{l'} = \frac{3\,e^2\,h}{8\,\pi^2\,m_0}\,\frac{f^{(l'\,l)}}{\nu^{(l'\,l)}}, \tag{22}$$

wo $f^{(l'l)}$ die Stärke der (unaufgespaltenen) Linie $l' \to l$ bezeichnet.

Jetzt wollen wir die $\sum_{m'} (m-m') \overset{(0)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m}$ ausrechnen; man findet nach (19)

$$\left.\begin{aligned}
\sum_{m'} (m-m') \overset{(0)}{I}{}^{(l'j;\,lj)}_{m'\,m} &= C^{(l'\,l)} \left(\mathfrak{p}^{(l'\,l)}_{jj}\right)^2 \frac{m}{2},\\
\sum_{m'} (m-m') \overset{(0)}{I}{}^{(l'j-1;\,lj)}_{m'\,m} &= C^{(l'\,l)} \left(\mathfrak{p}^{(l'\,l)}_{j-1,\,j}\right)^2 (2j-1)\,\frac{m}{2},\\
\sum_{m'} (m-m') \overset{(0)}{I}{}^{(l'j;\,l\,j-1)}_{m'\,m} &= -\,C^{(l'\,l)} \left(\mathfrak{p}^{(l'\,l)}_{j,\,j-1}\right)^2 (2j+1)\,\frac{m}{2}.
\end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Das hat zur Folge *

$$\sum_{m\,m'} (m-m') \overset{(0)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = 0; \tag{24}$$

und mit Hilfe von (18) und (20)

$$\left.\begin{aligned}
\sum_{m\,m'\,j'} (m-m')\,m \overset{(0)}{I}{}^{(lj';\,lj)}_{m'\,m} &= \frac{2j+1}{3}\,C^{(l\,l)}\,R_l(j),\\
\sum_{m\,m'\,j'} (m-m')\,m \overset{(0)}{I}{}^{(l-1,\,j';\,lj)}_{m'\,m} &= (2l-1)\,\frac{2j+1}{3}\,C^{(l-1,\,l)}\,R_l(j),\\
\sum_{m\,m'\,j'} (m-m')\,m \overset{(0)}{I}{}^{(l+1,\,j';\,lj)}_{m'\,m} &= -\,(2l+3)\,\frac{2j+1}{3}\,C^{(l+1,\,l)}\,R_l(j).
\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Im Bereich der „kleinen" Feldstärken (anomalen Zeemaneffekts) können wir die Intensität I nach Potenzen der Feldstärke entwickeln:

$$I = \overset{(0)}{I} + \mu_0 H . \overset{(1)}{I} + \cdots \tag{26}$$

* Die Formel (30) folgt übrigens ohne Rechnung aus einfachen Drehungsinvarianzbetrachtungen.

und nur die Glieder $\overset{(0)}{I}$ und $\overset{(1)}{I}$ behalten. Die Berechnung von $\overset{(1)}{I}$ ist im Anhang II ausgeführt; dort wird gezeigt, daß $\overset{(1)}{I}$ sich zerlegen läßt in der Gestalt

$$\overset{(1)}{I}{}^{(l'l)} = \frac{\overset{(11)}{I}{}^{(l'l)}}{\beta_{l'}} + \frac{\overset{(12)}{I}{}^{(l'l)}}{\beta_l}, \tag{27}$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$\sum_{m\,m'\,j'} (m - m') \overset{(11)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = 0, \quad \sum_{m\,m'\,j} (m - m') \overset{(12)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m\,m} = 0, \tag{28}$$

$$\sum_{m\,m'\,j'} (m - m') \overset{(12)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = \Phi^{(l'l)}(j+1) - \Phi^{(l'l)}(j), \tag{29}$$

$$\Phi^{(l'l)}(j) = \frac{C^{(l'l)}}{12\,j} \sqrt{\Gamma_l(j)\,(2j+1)\,(2j-1)} \left[(j-1)\,\mathfrak{p}^{(l'l)}_{j-1,\,j-1}\,\mathfrak{p}^{(l,l)}_{j-1,\,j} - (j+1)\,\mathfrak{p}^{(l'l)}_{jj}\,\mathfrak{p}^{(l'l)}_{j,\,j-1}\right], \tag{30}$$

sodann aus (28)

$$\sum_{m\,m'\,j'\,j} (m - m') \overset{(1)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = 0. \tag{31}$$

Schließlich rechnen wir noch nach (29) und (18) $\Phi^{(l'l)}(j)$ aus:

$$\left.\begin{aligned} \Phi^{(ll)}(j) &= \frac{C^{(ll)}}{6\,j^2}\,\Gamma_l(j), \\ \Phi^{(l-1,\,l)}(j) &= \frac{C^{(l-1,\,l)}}{6\,j^2}\,(2l-1)\,\Gamma_l(j), \\ \Phi^{(l+1,\,l)}(j) &= -\frac{C^{(l+1,\,l)}}{6\,j^2}\,(2l+3)\,\Gamma_l(j). \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

§ 3. **Fall des Singulettsystems.** Nach diesen Vorbereitungen kehren wir zu unserer Aufgabe zurück. Der Übersichtlichkeit halber behandeln wir zunächst den einfachen Fall eines Singulettsystems ($s = 0$, $j = l$). Die Zeemanaufspaltung ist normal:

$$\overline{W}^{(lj)}_m = m\,\mu_0 H \tag{33}$$

und es ist

$$I^{(l'l)} = \overset{(0)}{I}{}^{(l'l)}. \tag{34}$$

Die Formel (13) wird somit

$$\mathfrak{A}^{(l'l)} = \frac{\mu_0 H \sum_{m\,m'} \overset{(0)}{I}{}^{(l'l)}_{m'\,m}\, e^{-\frac{m\,\mu_0 H}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{m\,\mu_0 H}{kT}}}; \tag{35}$$

für „gewöhnliche" Temperaturen und Feldstärken, d. h. präzis im Bereich, wo $\mu_0 H \ll kT$, reduziert sich (35) nach (21) zu

$$\mathfrak{A}^{(l'l)} = \mu_0 H \cdot \frac{D_l^{l'}}{3}. \tag{36}$$

Der diamagnetische Effekt ist in erster Näherung temperaturunabhängig. Durch Einsetzen von (36) und (22) in (13) bekommt man die wohlbekannte Formel

$$A_{n'l'} = \frac{e^2 N \mu_0 \nu}{2\pi^2 m_0 h} \frac{f^{(l'l)}}{(\nu^{(l'l)2} - \nu^2)^2}, \tag{37}$$

aus der die Becquerelsche Relation sofort abzulesen ist.

Um $B_{n'l'}$ zu berechnen, benutzen wir die Formeln (23), die sich hier nach (18) zu

$$\left.\begin{aligned} \sum_{m'} (m - m') I^{(0)(l\,l)}_{m'm} &= 2\, C^{(l\,l)}\, m, \\ \sum_{m'} (m - m') I^{(0)(l-1,\,l)}_{m'm} &= 2\, C^{(l-1,\,l)} (2l - 1)\, m, \\ \sum_{m'} (m - m') I^{(0)(l+1,\,l)}_{m'm} &= -\,2\, C^{(l+1,\,l)} (2l + 3)\, m \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

reduzieren.

Die Formel (14) läßt sich dann schreiben

$$B_{n'l'} = B^0_{n'l'} \cdot \frac{\mu_p}{\alpha}, \tag{39}$$

wobei

$$\mu_p = \frac{\sum_m (-m\mu_0)\, e^{-\frac{m\mu_0 H}{kT}}}{S} \tag{40}$$

das paramagnetische Moment und

$$\alpha = \frac{\mu_0^2 l(l+1)}{3} \tag{41}$$

die Curiesche Konstante bezeichnet, während

$$\left.\begin{aligned} B^0_{n',\,l} &= -\frac{\mu_0 N \nu}{3h} \frac{D^{n'l}_{nl}}{\nu^{(n'l;\,nl)2} - \nu^2}, \\ B^0_{n',\,l+1} &= \frac{\mu_0 N \nu}{3h} \frac{D^{n',\,l+1}_{nl} \cdot l}{\nu^{(n',\,l+1;\,nl)2} - \nu^2}, \\ B^0_{n',\,l-1} &= -\frac{\mu_0 N \nu}{3h} \frac{D^{n',\,l-1}_{nl}(l+1)}{\nu^{(n',\,l-1;\,nl)2} - \nu^2} \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

ist.

Aus (39) sieht man, daß B nur für paramagnetische Körper von Null verschieden sein kann, was seine Benennung als „paramagnetischer" Effekt rechtfertigt.

Im Bereich der „gewöhnlichen" Temperaturen und Feldstärken ist

$$B_{n'l'} = B^0_{n'l} \cdot \frac{H}{kT}. \tag{43}$$

§ 4. Stabilitätssatz. Fassen wir jetzt den allgemeinen Fall eines normalen Multipletts ins Auge. Es gilt folgender Stabilitätssatz: Der Wert des Faradayeffektes als Funktion der Feldstärke und Temperatur ist, hinreichend weit von den Absorptionsstellen, unabhängig von der Umwandlung der Zeemanaufspaltung.

Dieser Satz, den wir jetzt beweisen wollen, gilt unabhängig von jeder Annahme über die magnetische Wechselwirkungsenergie.

Wir betrachten also den Übergang von einer beliebigen Feldstärke, bei welcher die Zustände durch die Quantenzahlen n, l, j, m beschrieben sind, zu einer anderen, bei der z. B. die Paschen-Back-Umwandlung eingetreten ist; die Zustände beschreiben wir dann wie üblich durch die Quantenzahlen n, l, m_l, m_s (m_l und m_s durchlaufen unabhängig voneinander die Bereiche $-l$, $+l$ bzw. $-s$, $+s$). Dieser Übergang vollzieht sich mittels einer gewissen unitären Transformation $S_{m_s j}(m, s, l; H, \beta_l)$, die von den hingeschriebenen Argumenten abhängt *.

Unseren Satz beweisen wir, indem wir die Ausdrücke (13), (14) mittels S transformieren und zeigen, daß die erhaltenen Formeln dieselbe Form haben, bloß mit der anderen Numerierung (n, l, m_l, m_s) der Quantengrößen.

Zunächst gilt für eine beliebige Funktion $f(x)$

$$f\left(\overline{W}^{(l\,m_s')}_{m_l}\right)\delta_{m_s m_s'} = \sum_j S^{(l)}_{m_s j}\, f\left(\overline{W}^{(l j)}_{m}\right) S^{(l)-1}_{j m_s'};$$

dabei wird m festgegeben und $S^{(l)}_{m_s j} = S_{m_s j}(m, s, l; H, \beta_l)$, $m_l = m - m_s$ gesetzt. Wegen der Unitarität von S kann man auch schreiben

$$f\left(\overline{W}^{(l\,m_s)}_{m_l}\right)\delta_{m_s m_s'} = \sum_j S^{(l)}_{m_s j}\, S^{(l)*}_{m_s' j}\, f\left(\overline{W}^{(l j)}_{m}\right) \tag{44}$$

(x^* ist zu x komplex konjugiert).

Ferner hat man für die Amplitude

$$X^{(l'j';\,lj)}_{m'm} = \sum_{m_s m_s'} S^{(l')*}_{m_s' j'}\, S^{(l)}_{m_s j}\, X^{(l'\,m_s';\,l\,m)}_{m_l' m_l},$$

* Durch die Abhängigkeit von m wird der Grad von S und folglich die Wertbereiche von m_s und j eingeschränkt. Auf diese Einzelheiten gehen wir im Text nicht näher ein.

und daher für die Intensität

$$I_{m'm}^{(l'j';\,lj)} = \sum_{m_g m_g'}' \sum_{\mu_g \mu_g'}' S_{m_g' j'}^{(l')*} S_{\mu_g' j'}^{(l')} S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{\mu_l' \mu_g'}^{(l' \mu_g';\, l \mu_g)*}. \quad (45)$$

Daraus folgt, auf Grund der Unitarität von S,

$$\sum_{j'} I_{m'm}^{(l'j';\,lj)} = \sum_{m_g m_g' \mu_g}' S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{m_l' \mu_l}^{(l' m_g';\, l \mu_g)*}, \quad (46)$$

$$\begin{aligned}\sum_{j'} \overline{W}_{m'}^{(l'j')} I_{m'm}^{(l'j';\,lj)} &= \sum_{m_g m_g'}' \sum_{\mu_g \mu_g'}' \sum_{j'} S_{\mu_g' j'}^{(l')} \overline{W}_{m'}^{(l'j')} S_{j' m_g'}^{(l')-1} \\ &\quad \cdot S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} \cdot X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{\mu_l' \mu_l}^{(l' \mu_g';\, l \mu_g)*} \\ &= \sum_{m_g m_g' \mu_g}' \overline{W}_{m_l'}^{(l' m_g')} S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{m_l' \mu_l}^{(l' m_g';\, l \mu_g)*}. \quad (47)\end{aligned}$$

Das Einsetzen von (46) und (47) in (13) und (14) ergibt zunächst

$$\begin{aligned}\mathfrak{A}^{(l'l)} &= \frac{1}{\bar{S}} \sum_{m m'} (m' - m) \Bigg\{ \sum_j e^{-\frac{\overline{W}_m^{(lj)}}{kT}} \sum_{m_g m_g' \mu_g}' \overline{W}_{m_l'}^{(l' m_g')} S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{m_l' \mu_l}^{(l' m_g';\, l \mu_g)*} \\ &\quad - \sum_j e^{-\frac{\overline{W}_m^{(lj)}}{kT}} \overline{W}_m^{(lj)} \sum_{m_g m_g' \mu_g}' S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)*} X_{m_l' \mu_l}^{(l' m_g';\, l \mu_g)*} \Bigg\}, \\ \mathfrak{B}^{(l'l)} &= \frac{1}{\bar{S}} \sum_{m m'} \sum_j \sum_{m_g m_g' \mu_g}' (m - m') e^{-\frac{\overline{W}_m^{(lj)}}{kT}} S_{m_g j}^{(l)} S_{\mu_g j}^{(l)*} X_{m_l' m_g'}^{(l' m_g';\, l m_g)} X_{m_l' \mu_l}^{(l' m_g';\, l \mu_g)*},\end{aligned}$$

sodann nach (44)

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{A}^{(l'l)} &= \frac{1}{\bar{S}} \sum_{m_l m_l'} \sum_{m_g m_g'}' (m_l' - m_l) \left(\overline{W}_{m_l'}^{(l' m_g')} - \overline{W}_{m_l}^{(l m_g)} \right) e^{-\frac{\overline{W}_{m_l}^{(l m_g)}}{kT}} I_{m_l' m_l}^{(l' m_g';\, l m_g)}, \\ \mathfrak{B}^{(l'l)} &= \frac{1}{\bar{S}} \sum_{m_l m_l'} \sum_{m_g m_g'}' (m_l - m_l') e^{-\frac{\overline{W}_{m_l}^{(l m_g)}}{kT}} I_{m_l' m_l}^{(l' m_g';\, l m_g)}.\end{aligned}\right\} \quad (48)$$

Da ferner die Zustandssumme $\bar{S}$ als Spur der Matrix $e^{-\frac{\overline{W}}{kT}}$ trivialerweise stabil ist, haben die Formeln (48) genau dieselbe Gestalt wie (13) und (14). Somit ist der Satz bewiesen.

Der Stabilitätssatz wird uns jetzt erlauben, die Temperaturabhängigkeit bequemer zu untersuchen, indem wir uns auf einen passend gewählten Bereich der Feldstärken beschränken. Wir wollen im folgenden die

beiden extremen Fälle „hoher" und „tiefer" Temperaturen behandeln; diese Temperaturbereiche sind durch die Ungleichungen

$$kT \gg \overline{W} \quad \text{bzw.} \quad kT \ll \overline{W}$$

definiert.

§ 5. Bereich der „hohen" Temperaturen. Wenn $kT \gg \overline{W}$ ist, können wir die Exponentialfunktionen nach Potenzen von $\frac{\overline{W}}{kT}$ entwickeln und nur die beiden ersten Glieder behalten, wobei wir uns konsequent mit den in H linearen Gliedern begnügen.

Wir bemerken zunächst, daß sich, infolge von*

$$\sum_{j\,m} \overline{W}_m^{(l\,j)} = \sum_{m_l\,m_s} \overline{W}_{m_l}^{(l\,m_s)} = 0,$$

die Zustandssumme $\overline{S}$ in dieser Näherung auf das Gewicht K_l reduziert. Am schnellsten kommt man zum Ziel, wenn man von den sich auf starke Felder beziehenden Formeln (48) ausgeht. Denn es genügt in unserem Falle, in diese Formeln für $\overline{W}$ und I die „nullte" Näherung einzusetzen, d. h. die Werte, die bei völliger Entkopplung von Spin und Bahn gelten. Diese Werte sind aber leicht zu ermitteln. Wenn $\mathfrak{D}_l$ die irreduzible Darstellung vom Grade $(2l+1)$ der dreidimensionalen Drehgruppe und $\mathfrak{A} \times \mathfrak{B}$ das direkte Produkt zweier Darstellungen bezeichnet, so transformieren sich die Eigenfunktionen nullter Näherung gemäß der Darstellung $\mathfrak{D}_l \times \mathfrak{D}_s$.

Folglich ist

$$\overset{0}{I}{}^{(l'\,m_s';\,l\,m_s)}_{m_l'\,m_l} = \overset{(0)}{I}{}^{(l'\,l)}_{m_l'\,m_l} \cdot \delta_{m_s'\,m_s},$$

wobei $\overset{(0)}{I}{}^{(l'\,l)}_{m_l'\,ml}$ den Wert beim Singulettsystem darstellt**. Ferner ist

$$\overset{0}{\overline{W}}{}^{(l\,m_s)}_{m_l} = (m_l + 2\,m_s)\,\mu_0 H.$$

Durch Einsetzen in (48) und Entwicklung nach $\frac{\overline{W}}{kT}$, bekommt man unter Berücksichtigung von (24) genau die für Singuletts gültigen Formeln (36) und (43), (42). Es gilt daher folgender, von C. G. Darwin*** auf Grund des Korrespondenzprinzips ausgesprochenen Satz:

Für hohe Temperaturen und hinreichend weit von den Absorptionslinien ist der Faradayeffekt unabhängig von der

* Vgl. Anhang III.

** Vgl. auch R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925.

*** C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 314, 1926.

Spinanomalie. Darwin hatte seinen Satz nur für kleine Feldstärken korrespondenzmäßig abgeleitet. Dabei hatte er zeigen können, daß die Abhängigkeit der Intensitäten von der Feldstärke und der Multiplettaufspaltung [vgl. Formeln (26) u. ff.] eine wesentliche Rolle spielt. Deswegen ist es vielleicht nicht uninteressant, auch diesen Fall direkt quantenmechanisch zu behandeln.

Wir entwickeln zunächst die Exponentialfunktionen in (13) und (14) und behalten schließlich nur die in H linearen Glieder. Es ist nun in unserer Näherung*, wie man aus (24) und (31) schließt,

$$\sum_{\substack{j\,j'\\ m\,m'}} (m - m')\, I^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = 0. \tag{49}$$

Infolgedessen bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{B}^{(l'\,b)} &= -\frac{1}{kT}\frac{1}{K_l}\cdot b^{(l'\,b)},\\ \mathfrak{A}^{(l'\,b)} &= \frac{1}{K_l}(b^{(l'\,b)} + b^{(l\,l')}), \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

mit

$$b^{(l'\,b)} = \sum_{\substack{j\,m\\ j'\,m'}} (m - m')\, \overline{W}^{(l\,j)}_{m}\, I^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m}. \tag{51}$$

Es genügt also zu zeigen, daß $b^{(l'\,b)}$ folgende Werte hat [vgl. (42)]

$$\left.\begin{aligned} b^{(l\,b)} &= \mu_0 H\cdot\frac{D_l^l}{6}K_l,\\ b^{(l-1,\,b)} &= \mu_0 H\,\frac{D_l^{l-1}}{6}K_l\,.\,(l+1),\\ b^{(l+1,\,b)} &= -\mu_0 H\,\frac{D_l^{l+1}}{6}K_l\,.\,l. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Nun ist nach (3), (26) und (27)

$$b^{(l'\,b)} = \sum_{\substack{j\,j'\\ m\,m'}} [g_l(j)\,m\,\mu_0 H + \beta_l\gamma_l(j)](m - m')\left[\overset{(0)}{I} + \frac{\mu_0 H}{\beta_l}\overset{(11)}{I} + \frac{\mu_0 H}{\beta_l}\overset{(12)}{I}\right]^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m}, \tag{53}$$

d. h. in unserer Näherung

$$b^{(l'\,b)} = \mu_0 H \sum_{\substack{j\,j'\\ m\,m'}} (m - m')\,[g_l(j)\,m\,\overset{(0)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} + \gamma_l(j)\,\overset{(12)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m}], \tag{53a}$$

---

* Die Formel (49) ist übrigens streng, denn sie ist nach (45) stabil und gilt für den Grenzfall $H \to \infty$.

denn die übrigen Glieder verschwinden wegen (24) und (28). Wir bemerken nun, daß infolge von $\Phi(|l-s|) = \Phi(l+s+1) = 0$

$$\left.\begin{aligned}\sum_{j=|l-s|}^{l+s} \gamma(j)[\Phi(j+1)-\Phi(j)] &= -\sum_j [\gamma(j+1)-\gamma(j)]\,\Phi(j+1),\\ &= -\sum_j [\gamma(j)-\gamma(j-1)]\,\Phi(j),\\ &= -2\sum_j j\,\Phi(j)\end{aligned}\right\} \quad (54)$$

mit dem Werte (4) von $\gamma(j)$. Setzen wir also (25) und (29) im Ausdruck (53a) für $b^{(l'b}$ ein und beachten wir (54), so bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} b^{(l\,b)} &= \frac{C^{a\,b}}{3}\,\mu_0 H\,.\,\Psi,\\ b^{(l-1,\,b)} &= \frac{C^{(a-1,\,b)}}{3}\,\mu_0 H(2l-1)\,\Psi,\\ b^{(l+1,\,b)} &= -\frac{C^{(a+1,\,b)}}{3}\,\mu_0 H\,.\,(2l+3)\,\Psi,\end{aligned}\right\} \quad (55)$$

wobei

$$\Psi = \sum_j \left[g(j)\,R(j)\,(2j+1) - \frac{\Gamma(j)}{j}\right], \quad (56)$$

d. h. nach (4) und (20)

$$\Psi = 2l(l+1)\,K_l. \quad (57)$$

Mit diesem Werte von Ψ und (17) erhält man unmittelbar das gewünschte Resultat (52).

§ 6. Bereich der „tiefen" Temperaturen. In diesem Bereich gibt oft der paramagnetische Effekt den Ausschlag; wir beschäftigen uns nur mit ihm. Wir wollen auf die für schwache Felder geschriebene Formel (14) zurückgreifen. Den Bereich $kT \gg \overline{W}$ können wir offenbar auch durch $kT \gg \beta_l$ charakterisieren. Für schwache Felder, d. h. wenn $\mu_0 H \ll \beta_l$, kann man diese Annahme so formulieren, daß nur der unterste Multiplettzustand (n, l, j) anwesend ist. Wir wollen dementsprechend die Formel (14) auf folgende Weise vereinfachen:

$$\mathfrak{P}^{(l'b)} = \frac{\sum_{j'}\sum_{m\,m'} (m-m')\,I_{m'm}^{(l'j';\,lj)}\,e^{-\frac{m\,g_l(j)\,\mu_0 H}{kT}}}{(2j+1)\sum_m e^{-\frac{m\,g_l(j)\,\mu_0 H}{kT}}}. \quad (58)$$

In (58) dürfen wir nun, im Gegensatz zum früheren Falle, die Zusatzintensitäten $\overset{(1)}{I}$ von der Ordnung H/β_l vernachlässigen, weil hier keine β_l proportionalen Faktoren [vgl. (53)] mehr vorkommen.

Mit Rücksicht auf (23) bekommen wir dann

$$\mathfrak{B}^{(l'l)} = -\frac{1}{2\,\mu_0\, g_l(j)\,(2j+1)} \sum_{j'} C^{(l'l)} (\mathfrak{v}_{j'j}^{(l'l)})^2\, \varrho^{(j'j)}\, \mu_p, \tag{59}$$

$$[\varrho^{(jj)} = 1, \quad \varrho^{(j-1,j)} = 2j-1, \quad \varrho^{(j,j-1)} = -(2j+1)], \tag{60}$$

wobei

$$\mu_p = \frac{\sum_m (-m\, g_l(j)\, \mu_0)\, e^{-\frac{m g_l(j)\,\mu_0 H}{kT}}}{\sum_m e^{-\frac{m g_l(j)\,\mu_0 H}{kT}}} \tag{61}$$

das unter denselben Bedingungen berechnete paramagnetische Moment darstellt. Zu beachten ist, daß infolge der zugrunde gelegten Annahmen die Gesetzmäßigkeit (59) sich nur in schwachen Feldern als eine Proportionalität zum magnetischen Moment deuten läßt; denn der Proportionalitätsfaktor hängt wesentlich von j ab. Die Formel (59) wurde kürzlich (ohne nähere Diskussion ihres Gültigkeitsbereichs) von W. Schütz* angegeben und zur Deutung der Versuche von J. Becquerel und W. J. de Haas** herangezogen.

§ 7. Erweiterung der Formeln für den Fall schwacher Felder. Für den Fall, wo die Näherungsformel (11) nicht mehr erfüllt ist, lassen sich leicht Formeln angeben, welche die bis jetzt behandelten als Spezialfälle enthalten. Wir nehmen an, daß zwar die Multiplettaufspaltungsdifferenz $\beta_{l'}\gamma_{l'}(j') - \beta_l\gamma_l(j)$ nicht als klein gegen $\nu^{(l'l)} - \nu$ angesehen werden darf, während aber die magnetische Aufspaltungsdifferenz $\bar{\bar{\nu}}_{m'm}^{(l'j';lj)} = (g_{l'}(j')\,m' - g_l(j)\,m)\,\mu_0 H$ noch klein ist. Dann ist (11) zu ersetzen durch

$$\frac{1}{\left[\nu_{m'm}^{(l'j';lj)}\right]^2 - \nu^2} = \frac{1}{\nu^{(l'j';lj)2} - \nu^2}\left[1 - \frac{2\,\bar{\bar{\nu}}_{m'm}^{(l'j';lj)}\,\nu^{(l'j';lj)}}{\nu^{(l'j';lj)2} - \nu^2}\right] \tag{62}$$

und (13), (14) durch

$$\left.\begin{aligned} A_{n'l'} &= \frac{4\,N\nu}{h^2} \sum_{jj'} \frac{\nu^{(l'j';lj)}\,\mathfrak{A}^{(l'j';lj)}}{(\nu^{(l'j';lj)2} - \nu^2)^2} + \frac{2\,N\nu}{h\,\bar{\bar{S}}} \sum_{jj'} \frac{\sum_{mm'} (m-m')\, I_{m'm}^{(l'j';lj)}}{\nu^{(l'j';lj)2} - \nu^2}, \\ \mathfrak{A}^{(l'l)} &= \frac{1}{\bar{\bar{S}}} \sum_{mm'} (m'-m)\, h\, \bar{\bar{\nu}}_{m'm}^{(l'j';lj)}\, I_{m'm}^{(l'j';lj)}\, e^{-\frac{\bar{\bar{W}}_m^{(lj)}}{kT}}; \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

$$\left.\begin{aligned} B_{n'l'} &= \frac{2\,N\nu}{h} \sum_{jj'} \frac{\mathfrak{B}^{(l'j';lj)}}{\nu^{(l'j';lj)2} - \nu^2}, \\ \mathfrak{B}^{(l'j';lj)} &= \frac{1}{\bar{\bar{S}}} \sum_{mm'} (m-m')\, I_{m'm}^{(l'j';lj)} \left[e^{-\frac{\bar{\bar{W}}_m^{(lj)}}{kT}} - 1\right]. \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

* ZS. f. Phys 54, 731, 1929. — ** Ebenda 52, 678, 1929.

Für hohe Temperaturen ($kT \gg \beta_l$) gibt die Entwicklung nach $\overline{W}/kT$ bei Berücksichtigung der Zusatzintensitäten $\overset{(1)}{I}$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}^{(j'j';\,lj)} &= \frac{\mu_0 H}{K_l}\left(\bar{b}^{(j'j)}_{j'j} + \bar{b}^{(lj')}_{jj'}\right), \\ \mathfrak{B}^{(j'j';\,lj)} &= -\frac{\mu_0 H}{K_l}\cdot\frac{1}{kT}\left(\bar{b}^{(j'j)}_{j'j} + \bar{\bar{b}}^{(j'j)}_{j'j}\right), \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

während das zweite Glied in $A_{n'l'}$

$$\frac{2N\nu}{hK_l}\sum_{jj'}\frac{\sum_{m\,m'}(m-m')\overset{(1)}{I}{}^{(j'j';\,lj)}_{m'\,m}}{\nu^{(j'j';\,lj)^2}-\nu^2} \tag{66}$$

lautet; dabei ist gesetzt, mit der Bezeichnung (60) und (75)

$$\left.\begin{aligned} \bar{b}^{(j'j)}_{j'j} &= g_l(j)\sum_{m'\,m}(m-m')\,m\,\overset{(0)}{I}{}^{(j'j';\,lj)}_{m'\,m} \\ &= g_l(j)\,C^{(j'j)}\left(\mathfrak{p}^{(j'j)}_{j'j}\right)^2\frac{j\,(j+1)\,(2j+1)}{6}\,\varrho^{(j'j)}, \\ \bar{\bar{b}}^{(j'j)}_{j'j} &= \gamma_l(j)\sum_{m'\,m}(m-m')\,\overset{(12)}{I}{}^{(j'j';\,lj)}_{m'\,m} \\ &= \gamma_l(j)\,\frac{C^{(j'j)}}{6}\,\{(4j^2-1)\sqrt{\varphi_l(j)}\,\mathfrak{p}^{(j'j)}_{j'j}\,\mathfrak{p}^{(j'j)}_{j',j-1}\,\sigma^{(j'j)} \\ &\quad -[4(j+1)^2-1]\sqrt{\varphi_l(j+1}\,.\,\mathfrak{p}^{(j'j)}_{j',j+1}\,\mathfrak{p}^{(j'j)}_{j'j}\,\sigma^{(j',j+1)}\}\,. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

$$[\sigma^{(jj)} = j+1, \quad \sigma^{(j-1,j)} = -(j-1), \quad \sigma^{(j+1,j)} = 0].$$

Für „tiefe" Temperaturen hingegen (genauer, wenn $kT \ll \beta_l$ und gleichzeitig $kT \gg \mu_0 H$) bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} A_{n'l'} &= \frac{4N\nu}{h^2(2j+1)}\sum_{j'}\frac{\nu^{(j'j';\,lj)}\,\mathfrak{A}^{(j'j';\,lj)}}{(\nu^{(j'j';\,lj)^2}-\nu^2)^2}, \\ B_{n'l'} &= \frac{2N\nu}{h(2j+1)}\sum_{j'}\frac{\mathfrak{B}^{(j'j';\,lj)}}{\nu^{(j'j';\,lj)^2}-\nu^2}, \\ \mathfrak{A}^{(j'j';\,lj)} &= \mu_0 H\left(\bar{b}^{(j'j)}_{j'j} + \bar{b}^{(lj')}_{jj'}\right), \\ \mathfrak{B}^{(j'j';\,lj)} &= -\frac{\mu_0 H}{kT}\,\bar{b}^{(j'j)}_{j'j}. \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

Für Thallium, dessen Grundzustand ein $^2P_{1/2}$-Term ist, gelten gewöhnlich diese letzten Formeln; sie ergeben

$$\left\{\begin{aligned} \bar{b}^{(^2D_{3/2},\,^2P_{1/2})} &= -\tfrac{1}{9}\,D_1^2, \\ \bar{b}^{(^2S_{1/2},\,^2P_{1/2})} &= \tfrac{2}{9}\,D_1^0, \end{aligned}\right.$$

für den paramagnetischen Effekt; ferner

$$\bar{b}^{(P,D)} = \tfrac{6}{9} D_1^2, \qquad \bar{b}^{(P,S)} = \tfrac{6}{9} D_1^0,$$

so daß

$$\begin{cases} \mathfrak{A}^{(P,D)} = \frac{5}{9} \mu_0 H . D_1^2, \\ \mathfrak{A}^{(P,S)} = \frac{5}{9} \mu_0 H . D_1^0. \end{cases}$$

Für sehr hohe Temperaturen aber kämen noch gemäß (65) und (66) neue Glieder hinzu. Man findet

$$\bar{\bar{b}}^{(DP)} = \tfrac{4}{27} D_1^2, \qquad \bar{\bar{b}}^{(SP)} = -\tfrac{8}{27} D_1^0,$$

der paramagnetische Effekt würde sein Vorzeichen umkehren:

$$\begin{cases} (\bar{b} + \bar{\bar{b}})^{(DP)} = \frac{1}{27} D_1^2, \\ (\bar{b} + \bar{\bar{b}})^{(SP)} = -\frac{2}{27} D_1^0, \end{cases}$$

Die vorliegende Arbeit wurde in Göttingen angefangen und in Zürich abgeschlossen. Herrn Prof. Pauli verdanke ich manche wertvolle Anregungen.

Zürich, Institut für theoretische Physik der Eidgen. Technischen Hochschule, Juli 1929.

Anhang I.

Die Anhänge I und II bilden eine kleine Ergänzung der dritten Abhandlung von J. v. Neumann und E. Wigner* über die spektroskopischen Eigenschaften des Spinelektrons. Der Kürze halber übernehme ich ohne neue Erklärungen alle Begriffe und Bezeichnungen (mit der Ausnahme, daß s und nicht wie dort r die Multiplizität andeutet) dieser Arbeit und zitiere deren Formel (x) mit (W, x), die Formel (y) des Anhangs (S. 856–858) mit (WA, y).

Im Anhang I berechnen wir die Matrixelemente der magnetischen Störungsenergie $\frac{1}{3} H_2$, die vom halben Spin herrührt. Nur dieser Anteil der magnetischen Energie beeinflußt die Eigenfunktionen (da die z-Komponente des Drehimpulses, die den anderen Anteil der magnetischen Energie bestimmt, ein Integral des Systems ist) und kommt infolgedessen allein für die Berechnung der gestörten Intensitäten $\overset{(1)}{I}$ in Betracht.

Die Diagonalelemente Z_2 von $\mu_0 H . \mathfrak{s} = \frac{1}{2} H_2$ sind in W, § 5 gerechnet; es ist (W, 24a)

$$\mathfrak{s}_{m\,m}^{(lj,\,lj)} = m \frac{\delta_l(j)}{2j(j+1)}. \tag{69}$$

* ZS. f. Phys. **51**, 844, 1928. Im folgenden mit W zitiert.

Nun läßt sich die Überlegung von W, § 5 bis zur Formel (W, 24) ohne weiteres auf das Element $\mathfrak{s}_{m'm}^{(l'j';\,lj)}$ verallgemeinern; man findet

$$\mathfrak{s}_{m'm}^{(l'j';\,lj)} = 0 \quad \text{für } m' \neq m, \quad \text{oder} \quad l' \neq l, \quad \text{oder} \quad n' \neq n, \tag{70}$$

und

$$\mathfrak{s}_{mm}^{(lj';\,lj)} = \sum_k k\, s_{mk}^{j}(s,l)\, s_{mk}^{j'}(s,l) \tag{71}$$

(dabei sind der Einfachheit halber die s_{mk}^{j} als reell angenommen; vgl. WA, S. 857).

Weiter läßt sich, genau nach derselben Methode wie W, S. 851 die Abhängigkeit der Elemente $\mathfrak{s}_{mm}$ von m bestimmen; sie wird nämlich durch $s_{mm}^{j'}(j,\,1)$ geliefert, d. h. es ist nach (WA, V)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}_{mm}^{(lj;\,lj)} &\sim m, \\ \mathfrak{s}_{mm}^{(l,\,j-1;\,lj)} &\sim \sqrt{j^2 - m^2}, \\ \mathfrak{s}_{mm}^{(l,\,j+1;\,lj)} &\sim \sqrt{(j+1)^2 - m^2}, \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

während alle anderen Werte von j' Null ergeben.

Wir dürfen also setzen (da $\mathfrak{s}$ hermitisch ist):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{s}_{mm}^{(l,\,j-1;\,lj)} &= \sqrt{\varphi(j)}\cdot\sqrt{j^2 - m^2}, \\ \mathfrak{s}_{mm}^{(l,\,j+1;\,lj)} &= \sqrt{\varphi(j+1)}\cdot\sqrt{(j+1)^2 - m^2}. \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

Die Bestimmung der Funktion $\varphi(j)$ gelingt durch dieselbe Methode, die in W, § 5 zur Berechnung von $\mathfrak{s}_{mm}^{(lj;\,lj)}$ angewandt wurde. Es ist nämlich

$$\sum_{jj'} \left(\mathfrak{s}_{mm}^{(lj';\,lj)}\right)^2 = \sum_{\substack{kk' \\ jj'}} k\,k'\, s_{mk}^{j} s_{mk}^{j'} s_{mk'}^{j'} s_{mk'}^{j} = \sum_{k=m-l}^{s} k^2,$$

d. h.

$$2\sum_{j=m+l}^{\infty} \varphi(j)\,(j^2 - m^2) + m^2 \sum_{j=m}^{\infty} \frac{\delta(j)^2}{4\,j^2\,(j+1)^2} = \sum_{i=m-l}^{s} k^2. \tag{74}$$

Schreiben wir in (74) $m+1$ statt m und subtrahieren die so erhaltene Gleichung von (74), so kommt

$$\varphi(m+1)\cdot(m+1)^2 - m^2 \sum_{m+1}^{\infty} \varphi(j) + (m+1)^2 \sum_{m+2}^{\infty} \varphi(j)$$
$$= \frac{(m-l)^2}{2} - \frac{\delta(m)^2}{8\,(m+1)^2} + \frac{2m+1}{8} \sum_{m+1}^{\infty} \frac{\delta(j)^2}{j^2\,(j+1)^2};$$

die linke Seite läßt sich aber schreiben

$$(2m+1) \sum_{m+1}^{\infty} \varphi(j).$$

Ersetzt man nun wiederum, nach Division durch $(2m+1)$, m durch $m-1$ und subtrahiert, so bekommt man endlich den expliziten Wert von $\varphi(m)$; und zwar lautet die erhaltene Gleichung, wenn man j statt m schreibt:

$$\varphi(j) = \frac{(j-l-1)^2}{2(2j-1)} - \frac{(j-l)^2}{2(2j+1)} + \frac{[j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)]^2}{8j^2(j+1)^2}$$
$$- \frac{[j(j-1)-l(l+1)+s(s+1)]^2}{8j^2(2j-1)} + \frac{[j(j+1)-l(l+1)+s(s+1)]^2}{8(j+1)^2(2j+1)}.$$

Die Ausrechnung ergibt

$$\varphi(j) = \frac{1}{4j^2}\,\frac{\Gamma_l(j)}{(2j-1)(2j+1)}. \tag{75}$$

Bemerkung. Aus den eben erhaltenen Resultaten lassen sich die Formeln (18a) leicht auf folgende Weise ableiten. Wenn wir uns zunächst die allgemeine Aufgabe stellen, die $\mathfrak{p}$-Faktoren in der Formel (16) zu berechnen, so werden wir statt $\overset{0}{X}$ lieber die Komponente $\overset{0}{Z}$ betrachten, da für sie der $\mathfrak{q}$-Faktor eine einfachere Form hat:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{q}^{(j\,j)}_{m\,m} &= m, \\ \mathfrak{q}^{(j,\,j-1)}_{m\,m} &= \mathfrak{q}^{(j-1,\,j)}_{m\,m} = \sqrt{j^2-m^2}. \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Nach (W, 27a) ist nun

$$\overset{0}{Z}{}^{(l'j';\,lj)}_{m\,m} = \sum_k U^{3\,(l'\,l)}_{m-k,\;m-k}\, s^{j}_{m\,k}(s,l)\, s^{j'}_{m\,k}(s,l'); \tag{77}$$

dabei ist $U^{3\,(l'\,l)}_{m-k,\,m-k}$ die entsprechende Amplitude in starkem Felde, die denselben Wert hat wie die Amplitude für ein Singulettsystem, also mit der Bezeichnung (17)

$$U^{3\,(l'\,l)}_{m\,m} = 2\sqrt{C^{(l'\,l)}}\,\mathfrak{q}^{(l'\,l)}_{m\,m}. \tag{78}$$

Für den Übergang $l \to l$ ist danach

$$\overset{0}{Z}{}^{(lj';\,lj)}_{m\,m} = 2\sqrt{C^{(l\,l)}}\sum_k (m-k)\, s^{j}_{m\,k}(s,l)\, s^{j'}_{m\,k}(s,l)$$
$$= 2\sqrt{C^{(l\,l)}}\,(m\,\delta_{jj'} - \mathfrak{s}^{(lj';\,lj)}_{m\,m}). \tag{79}$$

Das Einsetzen von (69), (73), (75) und (79) ergibt

$$\overset{0}{Z}{}^{(lj';\,lj)}_{m\,m} = \sqrt{C^{(l\,l)}}\,\mathfrak{p}^{(l\,l)}_{j'\,j}\,\mathfrak{q}^{(j'\,j)}_{m\,m}, \tag{80}$$

mit den Werten (76) der $\mathfrak{q}$ und (18a) der $\mathfrak{p}$.

Um diese Methode auch auf die Übergänge $l \to l \pm 1$ anwenden zu können, scheint es notwendig, die Elemente der Matrix $s^{j}_{m\,k}(s,l)$ (bei

festen s, l, m) einzeln zu bestimmen. Nun kann man sie mittels der aus (71) und (WA, II) unmittelbar folgenden Formel

$$k s^{j}_{m\,k}(s,l) = \sum_{j'} \mathfrak{s}^{(lj';\,lj)}_{m\,m}\, s^{j'}_{m\,k}(s,l) \tag{81}$$

zwar rekursiv berechnen, nicht aber ohne weiteres auf eine geschlossene Form bringen. Diese Frage habe ich nicht näher untersucht.

Anhang II.

Zweite Näherung der Intensitäten der zirkularen Komponenten im Magnetfeld.

Unter der Wirkung der Störungsenergie $\mu_0 H.\mathfrak{s}$ wird die Amplitude X

$$X = \overset{0}{X} + \mu_0 H.\overset{(1)}{X}$$

und infolgedessen die Intensität

$$I = \overset{(0)}{I} + \mu_0 H.\overset{(1)}{I},$$

mit

$$\overset{(1)}{I}{}^{(r\,s)}_{m'\,m} = \overset{0}{X}{}^{(r\,s)}_{m'\,m}\,\overset{(1)}{X}{}^{(s\,r)}_{m\,m'} + \overset{(1)}{X}{}^{(r\,s)}_{m'\,m}\,\overset{0}{X}{}^{(s\,r)}_{m\,m'} = 2\,\overset{(1)}{X}{}^{(r\,s)}_{m'\,m}\,\overset{0}{X}{}^{(r\,s)}_{m'\,m}, \tag{82}$$

weil $\overset{0}{X}$ und $\mathfrak{s}$ auf reelle Werte normiert sind; dabei stellt der Index r bzw. s den Inbegriff $(n'l'j')$ bzw. (n,l,j) dar. Es ist ferner

$$\overset{(1)}{X} = -U\overset{0}{X} + \overset{0}{X}U$$

mit

$$\begin{cases} U^{(r\,s)}_{m'\,m} = -\dfrac{\mathfrak{s}^{(r\,s)}_{m'\,m}}{h\overset{0}{\nu}{}^{(r\,s)}}, & (r \neq s) \\ U^{(r\,r)}_{m'\,m} = -\dfrac{1}{g_l(j).(m'-m)} \sum_{t}{}' \dfrac{\sum\limits_{m''} \mathfrak{s}^{(r\,t)}_{m'\,m''}\,\mathfrak{s}^{(t\,s)}_{m''\,m}}{h\overset{0}{\nu}{}^{(r\,t)}}, & (m' \neq m) \\ U^{(r\,r)}_{m\,m} = 0; \end{cases}$$

dabei ist

$$h\overset{0}{\nu}{}^{(r\,s)} = h\nu^{(n'l';\,nl)} + [\beta_{l'}\gamma_{l'}(j') - \beta_l\gamma_l(j)];$$

der Strich am Summenzeichen $\sum_t{}'$ bedeutet, daß $t = r$ auszulassen ist. Da aber $\mathfrak{s}^{(r\,s)}_{m'\,m} = 0$ für $m' \neq m$ ist*, sind nur die Elemente

$$U^{(r\,s)}_{m\,m} = -\frac{\mathfrak{s}^{(r\,s)}_{m\,m}}{h\overset{0}{\nu}{}^{(r\,s)}} \quad (r \neq s)$$

* Aus demselben Grunde darf der Anteil $\mu_0 H.m$ auch bei der Berechnung von $U^{(r\,r)}_{m'\,m}$ unberücksichtigt bleiben.

von Null verschieden. Folglich ist

$$\overset{(1)}{X}{}^{(r\,s)}_{m'\,m} = \sum_t{}' \left[\frac{\mathfrak{s}^{(r\,t)}_{m'\,m'}\ \overset{0}{X}{}^{(t\,s)}_{m'\,m}}{h\,\overset{0}{\nu}{}^{(r\,t)}} + \frac{\overset{0}{X}{}^{(r\,t)}_{m'\,m}\ \mathfrak{s}^{(t\,s)}_{m\,m}}{h\,\overset{0}{\nu}{}^{(s\,t)}} \right], \tag{83}$$

wobei der Strich bedeutet, daß die zu Nullnennern Anlaß gebenden Werte des laufenden Index t jeweils auszulassen sind.

Nach den Resultaten des Anhangs I [Formel (70)] reduziert sich dieser Ausdruck sofort auf

$$\begin{aligned} \overset{(1)}{X}{}^{(n'\,l'\,j';\ n\,l\,j)}_{m'\,m} = \sum_{j''}{}' \Bigg\{ & \frac{\mathfrak{s}^{(n'\,l'\,j';\ n'\,l'\,j'')}_{m'\,m'}\ \overset{0}{X}{}^{(n'\,l'\,j'';\ n\,l\,j)}_{m'\,m}}{\beta_{l'}\,[\gamma_{l'}(j') - \gamma_{l'}(j'')]} \\ & + \frac{\overset{0}{X}{}^{(n'\,l'\,j';\ n\,l\,j'')}_{m'\,m}\ \mathfrak{s}^{(n\,l\,j'';\ n\,l\,j)}_{m\,m}}{\beta_l\,[\gamma_l(j) - \gamma_l(j'')]} \Bigg\}. \end{aligned} \tag{84}$$

Durch Einsetzen von (84) und (82) bekommt man also die Formel (27):

$$\overset{(1)}{I}{}^{(l'\,l)} = \frac{1}{\beta_{l'}}\,\overset{(11)}{I}{}^{(l'\,l)} + \frac{1}{\beta_l}\,\overset{(12)}{I}{}^{(l'\,l)}, \tag{27}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \overset{(11)}{I}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m} &= 2\sum_{j''}{}' \frac{\mathfrak{s}^{(l'\,j';\ l'\,j'')}_{m'\,m'}\ \overset{0}{X}{}^{(l'\,j'';\ l\,j)}_{m'\,m}\ \overset{0}{X}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m}}{\gamma_{l'}(j') - \gamma_{l'}(j'')}, \\ \overset{(12)}{I}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m} &= 2\sum_{j''}{}' \frac{\mathfrak{s}^{(l\,j'';\ l\,j)}_{m\,m}\ \overset{0}{X}{}^{(l'\,j';\ l\,j'')}_{m'\,m}\ \overset{0}{X}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m}}{\gamma_l(j) - \gamma_l(j'')}. \end{aligned}\right\} \tag{85}$$

Aus diesen Formeln folgt unmittelbar (durch Vertauschung der Summationsindizes j', j'' bzw. j, j''), daß

$$\sum_{j'} \overset{(11)}{I}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m} = \sum_{j} \overset{(12)}{I}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m} = 0, \tag{86}$$

was auch die Formeln (28) zur Folge hat.

Ebenfalls sieht man sofort, daß

$$\left.\begin{aligned} \sum_{j'} \overset{(12)}{I}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m} &= K^{(l'\,l)}_{m'\,m}(j+1) - K^{(l'\,l)}_{m'\,m}(j), \\ K^{(l'\,l)}_{m'\,m}(j) &= \frac{2\,\mathfrak{s}^{(l,\,j-1;\ l\,j)}_{m\,m}}{\gamma_l(j-1) - \gamma_l(j)} \sum_{j'} \overset{0}{X}{}^{(l'\,j';\ l\,j)}_{m'\,m}\ \overset{0}{X}{}^{(l'\,j';\ l,\,j-1)}_{m'\,m}. \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

Nach (73), (4) und (16) ist

$$K^{(l'\,l)}_{m'\,m}(j) = -\frac{\sqrt{\varphi_l(j)}}{j}\sqrt{j^2 - m^2}\ C^{(l'\,l)} \sum_{j'} \mathfrak{p}^{(l'\,l)}_{j'\,j}\ \mathfrak{p}^{(l'\,l)}_{j',\,j-1}\ \mathfrak{q}^{(j'\,j)}_{m'\,m}\ \mathfrak{q}^{(j'\,j-1)}_{m'\,m}. \tag{88}$$

Nun hat man mit Hilfe von (19):

$$\left.\begin{aligned} \sum_{m\,m'} (m - m')\,\mathfrak{q}^{(j\,j)}_{m'\,m}\,\mathfrak{q}^{(j,\,j-1)}_{m'\,m}\sqrt{j^2 - m^2} &= \tfrac{1}{6}\,j\,(j+1)\,(2j+1)\,(2j-1), \\ \sum_{m\,m'} (m - m')\,\mathfrak{q}^{(j-1,\,j)}_{m'\,m}\,\mathfrak{q}^{(j-1,\,j-1)}_{m'\,m}\sqrt{j^2 - m^2} &= -\tfrac{1}{6}\,j\,(j-1)\,(2j+1)\,(2j-1). \end{aligned}\right\} \tag{89}$$

Wenn man noch (75) berücksichtigt, so erhält man aus (87), (88) und (89) ohne weiteres die Formeln (29) und (30). Somit ist alles, was wir brauchen, bewiesen.

Wir fügen noch eine übrigens schon von Darwin (l. c. S. 324) gemachte Bemerkung hinzu, nämlich daß

$$\overset{(1)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{m'\,m} = -\overset{(1)}{I}{}^{(l'j';\,lj)}_{-m',\,-m} \tag{90}$$

ist. Denn es geht einerseits aus (19) hervor, daß

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{q}^{(j'j)}_{m'\,m} = \pm\,\mathfrak{q}^{(j'j)}_{-m',\,-m} \quad (m' \neq m), \\ &\text{je nachdem ob } j = j' \text{ oder } j \neq j', \end{aligned}\right\} \tag{91}$$

und andererseits aus (85), daß in dem Ausdruck für $\overset{(1)}{I}_{m'\,m}$ (außer der geraden Funktion $\mathfrak{s}_{m\,m}$ von m) nur Produkte von der Gestalt

$$\mathfrak{q}^{(j_1 j_1)}_{m'\,m}\,\mathfrak{q}^{(j_1 j_2)}_{m'\,m}, \quad (j_2 \neq j_1),$$

die also bei Umkehrung der Vorzeichen von m und m' ihr Vorzeichen umkehren, vorkommen.

Anhang III.

Zur Erleichterung der Rechnungen, die zu den Formeln (21), (25), (32) und (56) führen, sind folgende Beziehungen zwischen den in (4) und (20) definierten Ausdrücken nützlich:

$$\begin{aligned} &P(j) + Q(j-1) = 2j(2l+1), \\ &P(j) + Q(j) \quad\;\; = 2l(2j+1), \\ &R(j) = P(j) - 2lj = -Q(j-1) + 2(l+1)j, \\ &\sum_j \frac{\Gamma(j)}{j} = \sum_j \frac{\Gamma(j+1)}{j+1} = \sum_j \frac{(2j+1)\,R(j)\,\delta(j)}{2j(j+1)}, \\ &\sum_j (2j+1)\,\gamma(j) = 0, \\ &\sum_j (2j+1)\,R(j) = \sum_j (2j+1)\,[R(j) - \gamma(j)] = 2l(l+1)\,K_l. \end{aligned}$$

Aus der vorletzten Formel und der Stabilität der Spurbildung folgt mit Rücksicht auf (3) ohne weiteres

$$\sum_{j\,m} \overline{W}^{(lj)}_{m} = \sum_{m_l\,m_s} \overline{W}^{(l\,m_s)}_{m_l} = 0.$$

Untersuchungen auf dem Gebiete des Farbensehens.

Von **N. T. Fedorow** und **V. J. Fedorowa** in Moskau.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1929.)

Die Verfasser haben mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung zum Glanschen Spektrophotometer nach der Methode der kleinen Stufen die Helligkeitsverteilung im Spektrum für ihre farbentüchtigen Augen wie auch für ihre Augen nach Einwirkung sehr intensiver roter und grüner Spektralstrahlen gemessen, wobei die Erscheinung einer künstlichen zeitweiligen Farbenblindheit beobachtet wurde. Aus den so erhaltenen Kurven haben die Verfasser die Koeffizienten a und b in der Formel $H = aR + bG + cB$ berechnet. Die Untersuchung der kritischen Flimmerfrequenz hat gezeigt, daß in der Porterschen Formel $N = a \log H + b$ oder in den entsprechenden Lasareffschen a und b die Funktionen von λ sind, und daß sie sich nach Ermüdung des Auges durch intensive Spektralstrahlen verändern.

§ 1. Die Hauptaufgabe dieser Untersuchungen ist die quantitative Bestimmung des Einflusses der Ermüdung durch rote oder grüne Spektralstrahlen auf die Helligkeitsverteilungskurve. Die unter solchen Bedingungen erhaltenen Helligkeitsverteilungskurven stimmen mit den entsprechenden protanopischen oder denteranopischen Kurven überein; daraus folgt, daß man auf solche Weise eine zeitweilige künstliche Farbenblindheit für ein umgrenztes Netzhautgebiet erhalten kann. Ferner haben wir gefunden, daß diese Methode der Hervorrufung einer künstlichen, zeitweiligen Farbenblindheit in Verbindung mit den Resultaten der Spektralfarbenmischung uns die Möglichkeit gibt, die Grundempfindungskurven R, G und B an edem farbentüchtigen Auge zu bestimmen.

Qualitativ wurde diese Erscheinung der zeitweiligen Farbenblindheit vom englischen Physiologen Burch* beobachtet. Burch beschrieb die Veränderungen in den Körper- und Spektralfarben, welche nach Einwirkung sehr intensiver roter, grüner, blauer u. a. Strahlen aufs Auge erhalten wurden. Seine Resultate wurden aber von A. W. Porter und Edridge Green** nicht unterstützt, vielleicht weil sie zur Ermüdung eine zu schwache Lichtstärke brauchten. Abney*** aber gelang es zu beweisen, daß bei der Wirkung verhältnismäßig schwächerer Intensitäten des ermüdenden Lichtes im Vergleich zu den von Burch angewandten man nicht Farbenblindheit, sondern Farbenanomalie erhält.

Ferner ist von 1900 bis 1927 eine Reihe von Abhandlungen von Fr. Allen**** erschienen, welcher die Veränderung der Flimmerver-

* G. J. Burch, Phil. Trans. (B) **191**, 1, 1898; Proc. Roy. Soc. **66**, 216, 1900.

** A. W. Porter und F. W. Edridge Green, Proc. Roy. Soc. (B) **85**, 434, 1912.

*** W. Abney, Researches in Colour Vision, S. 360, 1913.

**** Fr. Allen, Phys. Rev. **11**, 257, 1900; **28**, 45, 1909; Amer. Journ. of Physiol. Opt. 1920—1927.

schmelzungsfrequenz für verschiedene Spektralstrahlen nach Einwirkung eines sehr intensiven ermüdenden Spektrallichts untersuchte. Da aber die Prozesse der Flimmerverschmelzung sehr kompliziert sind und die kritische Frequenz nicht nur von der Intensität des Lichtes*, sondern auch von seiner Farbe abhängt, und da sich in der Porterschen Formel: $N = a \log H + b$, oder in derjenigen von Lasareff**: $N = a(\log H - \log N) + b$, wo N die Flimmerverschmelzungsfrequenz, H die Helligkeit und a und b für eine gegebene Wellenlänge Konstante sind, nicht nur H, sondern auch a und b nach Ermüdung verändern können, wie wir experimentell bewiesen haben (s. § 4), so lassen sich auch die von Fr. Allen erhaltenen Resultate nicht leicht erklären.

Hier sei noch darauf hingewiesen, daß im Jahre 1923 Laurens und Hamilton*** den Einfluß starker Ermüdung durch monochromatisches Licht auf das Farbtonunterscheidungsvermögen untersucht und bewiesen haben, daß nach einer solchen Ermüdung die Farbtonunterscheidungskurve sich der für Protanopen und Denteronopen entsprechenden Kurven nähert.

§ 2. Methodik und Apparatur. Zur Untersuchung der Helligkeitsverteilung im Spektrum nach Wirkung sehr intensiver Spektralstrahlen aufs Auge wählten wir eine vollkommene und direkte Methode, die Exnersche Methode der kleinen Stufen. In der Literatur gibt es Beschreibungen verschiedener Anordnungen, in denen diese Methode angewandt worden ist. Von diesen Anordnungen müssen wir an erster Stelle die von E. Haschek**** mit einem Gitter nennen, dessen Spektrum erster Ordnung (von 400 mμ bis 800 mμ) eine Länge von 108 cm ergibt (leider ist bis jetzt die einfache und bequeme Haschekvorrichtung für eine Veränderung der Stufengröße, $\Delta\lambda$, noch nicht beschrieben); ferner die Anordnungen von Gibson und Tyndall† (Bureau of Standards) und die von Priest††.

Die von einem von uns angewandte Vorrichtung zum Glanschen Spektrophotometer gestattet uns, die nötigen Messungen leicht und einfach auszuführen†††.

---

* Fr. Allen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 383, 1926.

** P. Lasareff, Pflügers Archiv **214**, 439, 1926; Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants, S. 104, Paris 1928.

*** W. F. Hamilton und H. Laurens, Amer. Journ. of Physiol. **65**, 569, 1923. — Weitere Literaturverzeichnisse siehe im „Handb. d. Norm. u. path. Physiol." Bd. XII, 1929.

**** E. Haschek, Wien. Ber. **136** [2a], 461, 1927.

† K. S. Gibson und E. P. Tyndall, Sc. Pap. Bur. Stand. **19**, 131, 1923, Nr. 475.

†† J. G. Priest, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 99, 1923.

††† N. Fedorow, C. R. Acad. Sci. (U. d. S. S. R.) 1928, S. 413—416.

Diese Vorrichtung (siehe die ganz schematische Fig. 1) besteht aus einem besonderen Spalt, welchen man auf folgende Weise aus dem gewöhnlichen Spalt des Glanschen Spektrophotometers herstellen kann.

Nach genügender Erweiterung dieses Spaltes (Fig. 1, Strichrechteck) befestigen wir von außen zwei gleiche Spalte (von etwa 0,3 mm Breite), wobei der eine unbeweglich ist, der andere aber in bezug auf den ersteren mittels einer Mikrometerschraube beiderseitig verschoben werden kann (Schraubengang 0,5 mm). Mittels dieser Schraube kann man eine Verschiebung des Spaltes mit einer Genauigkeit von 0,005 mm herstellen. Der Beobachter sieht dabei zwei Hälften des Okularfeldes, von denen die eine mit Licht von einer Wellenlänge λ und die andere mit solchen von $\lambda \pm \Delta\lambda$ beleuchtet ist.

Zur Bestimmung der Größe $\Delta\lambda$, welche einer gewissen Verschiebung des Spaltes entspricht, muß man den Apparat graduieren, was 1. zu einer gewöhnlichen Graduierung des Apparats für den unbeweglichen Spalt und 2. zu einer Graduierung, welche den verschiedenen Verschiebungen des beweglichen Spaltes entspricht, führt. Aus den letzten Graduierungen kann man einen graphischen Zusammenhang erhalten, welcher die Verschiebung des Spaltes mit der Winkelverschiebung der Okularröhre für eine Reihe von Wellenlängen verbindet.

Bei dieser Graduierung hat sich der erwähnte Zusammenhang als linear erwiesen, was auf das Fehlen einer Deformation des Spektrums bei Verschiebung des Spaltes in den für die Messungen erforderlichen Grenzen hinweist (Fig. 2).

Aus den so erhaltenen Kurven kann man sofort sowohl die Größe $\Delta\lambda$, welche der gegebenen Verschiebung des Spaltes entspricht, wie auch umgekehrt die zur Erhaltung der Veränderung der Wellenlänge für eine gegebene Größe von $\Delta\lambda$ in verschiedenen Teilen des Spektrums erforderliche Verschiebung des Spaltes finden.

Die Kurve der Helligkeitsverteilung im Spektrum wird in folgender Weise bestimmt: für ein konstantes $\Delta\lambda$ (bei unseren Versuchen nahmen wir es gleich 8 mμ) wird für eine Reihe im ganzen Spektrum gleichmäßig verteilter Punkte das Helligkeitsverhältnis zweier benachbarter Strecken

$$K = \frac{H_{\lambda+\Delta\lambda}}{H_\lambda}$$

bestimmt. Dies Verhältnis wird augenscheinlich für das Maximum der Helligkeitsverteilungskurve gleich 1 sein, kleiner als 1 für längere Wellen und größer als 1 für kürzere.

Nachdem wir die Kurve K konstruiert haben, können wir aus ihr durch sukzessive Division und Multiplikation, angefangen von einem Punkt gleich 1, auch die Helligkeitsverteilungskurve erhalten.

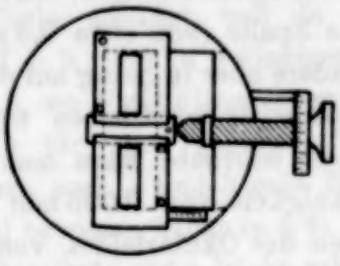


Fig. 1.

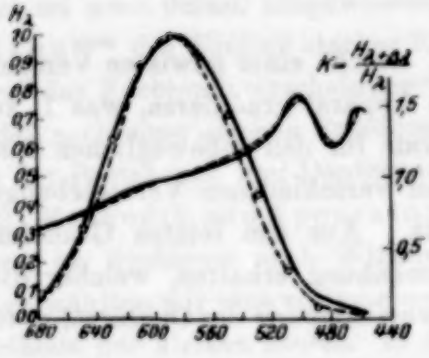


Fig. 3.

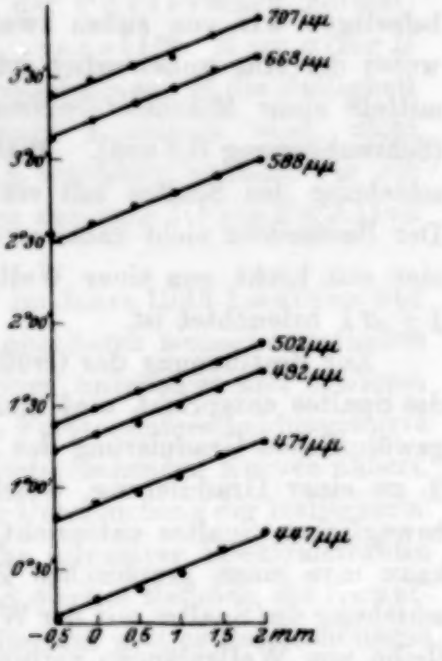


Fig. 2.

Man kann auch besser anstatt der Kurve $K(\lambda)$ eine Kurve $\log K(\lambda)$ konstruieren, den Mittelwert $\overline{\log K(\lambda)}$ in jedem der Intervalle $\Delta\lambda$

$$\left(\overline{\log K(\lambda)} = \frac{\int \log K(\lambda)\, d\lambda}{\int d\lambda}\right)$$

finden und darauf $H(\lambda)$ aus den Gleichungen

$$\log H_n = \overline{\log K_1} + \overline{\log K_2} + \cdots + \overline{\log K_n}$$

berechnen*.

In Fig. 3 bringen wir zum Beispiel eine Kurve $K(\lambda)$ für das Auge von N. F. (Strichkurve) und eine für das Auge von V. F. (ausgezogene Kurve) und auch ihnen entsprechende Kurven H (als Lichtquelle benutzten wir eine Milchglaslampe Osram „Nitra"). Die Kreise in Fig. 3 wurden durch Berechnung erhalten und entsprechen der Helligkeitsverteilung in demselben Spektrum dieser Lampe für ein „mittleres" photometrisches Auge [zur Berechnung dieser Punkte benutzten wir a) die Sensitivitätskurve eines mittleren Auges, welche die Helligkeitsverteilung im Spektrum mit

* F. Exner, Wien. Ber. **129** [2a], 43, 1920.

gleichmäßiger Energieverteilung darstellt*, b) die Energieverteilungskurve für das Spektrum unserer Lampe, welche durch Vergleich der Energieverteilung dieser Spektren mittels des König-Martensschen Spektrophotometers mit der Hefnerkerze erhalten wurde, und c) die Dispersionskurve des Glanschen Spektrophotometers]. Die charakteristischen Zapfen im blauen Teile der Kurve K kann man erstens durch selektive Lichtabsorption im gelben Flecke wie auch in anderen Augenmedien, und zweitens durch die Fluoreszenz der Augenmedien in den blauen und violetten Strahlen erklären.

In Tabelle 1 bringen wir auch die den Kurven H entsprechenden Zahlenwerte.

Tabelle 1.

λ in $m\mu$	H (für V. F.)	H' (für N. F.)	H_{R-bl}	H_{G-bl}
680	0,075	0,056		
670	0,135	0,110	0,012	0,185
660	0,225	0,180	0,028	0,300
650	0,330	0,295	0,060	0,440
640	0,463	0,413	0,105	0,595
630	0,630	0,555	0,175	0,745
620	0,767	0,722	0,272	0,877
610	0,683	0,853	0,396	0,965
600	0,943	0,943	0,550	1,000
590	0,992	0,995	0,712	0,970
580	0,995	0,980	0,882	0,916
570	0,952	0,922	0,986	0,837
560	0,866	0,805	0,980	0,740
550	0,745	0,665	0,907	0,625
540	0,622	0,515	0,795	0,505
530	0,500	0,395	0,663	0,375
520	0,356	0,280	0,535	0,270
510	0,227	0,180	0,375	0,175
500	0,127	0,105	0,225	0,100
490	0,084	0,065	0,138	
480	0,068		0,100	
470	0,050		0,075	
460	0,033		0,055	

Ferner haben wir die Schrödingersche Bedingung, nach welcher die Helligkeitsverteilungskurve nicht von der Größe $\Delta\lambda$ abhängen soll, geprüft. Die Resultate sind in Fig. 4 gegeben, wo die Strichkurve die K-Kurve für $\Delta\lambda = 12$ mm, welche nach der Kurve H^1 konstruiert ist, darstellt, die Kreuze aber experimentell erhalten wurden. Die Schrödingersche Bedingung ist auf solche Weise erfüllt.

* K. S. Gibson und E. P. Tyndall, Bull. Bur. Stand. **19**, 154, 1923, Nr. 475.

§ 3. Über den Einfluß der Ermüdung des Auges durch Spektralstrahlen auf die Helligkeitsverteilungskurve*. Zur Ermüdung brauchten wir Spektralstrahlen des großen Spektroskops von Schmidt und Haensch mit konstanter Ablenkung, wobei wir als Lichtquelle anfangs eine gewöhnliche 1000 kerzige gasgefüllte Lampe und dann eine stärkere Lampe (für das Epidiaskop „Ica" von ungefähr 1250 Kerzen) mit konzentriertem Licht und versilberter Hinterfläche benutzten. Die Ermüdung durch die Strahlen der ersten Lampe dauerte 3 Minuten, bis zur Ermittlung eines jeden Punktes unserer *K*-Kurve. Im ganzen hat man 25 bis 30 Punkte für verschiedene Wellenlängen erhalten.

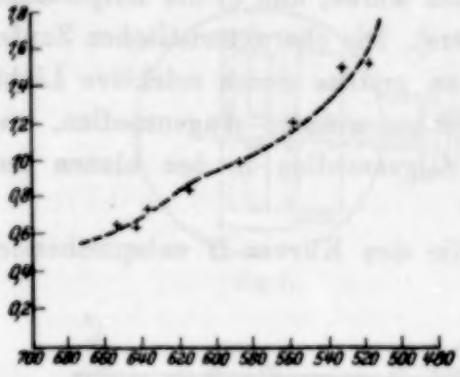


Fig. 4.

Die auf solche Weise nach Ermüdung durch die roten Strahlen (von 680 bis 660 mμ) für das Auge V. F. erhaltene Kurve (H_{R-bl}) stimmt in den Grenzen individueller Verschiedenheiten mit der entsprechenden mit Hilfe dieses selben Apparates erhaltenen Kurve ($\Delta \ldots \Delta \ldots \Delta$) für einen Protanopen (W. K.) überein (Fig. 5 und Tabelle 1). Für N. F. erhielt man unter denselben Bedingungen nur die Kurve H'' (Fig. 5), aus der folgt, daß in diesem Falle für das Auge von N. F. nicht Rotblindheit, sondern Rotanomalie gefunden wird. Nur nach Ermüdung durch dieselben Strahlen jedoch von der obengenannten stärkeren Lampe im Verlauf von einer Minute erhielt man für das Auge von N. F. die Kurve mit einem Maximum bei $\lambda = 562$ mμ.

Bei diesen Versuchen haben wir eine merkwürdige Erscheinung der Farbtonveränderung des zur Ermüdung dienenden Spektrallichtes beobachtet. Am Ende der ersten Minute veränderte das rote Feld seinen Farbton in einen smaragdgrünen, wobei das sukzessive Nachbild von diesem roten Felde nicht blaugrün, sondern purpurot, also komplementär zu smaragdgrün war.

Zur Untersuchung der Grünermüdung mußte man zuerst den Durchschnittspunkt der Kurven *R* und *B* bestimmen, da aus der Konstruktion der Kurven *R*, *G* und *B* folgt, daß wir nur bei Wirkung diesem Punkte entsprechender Wellenlängen annehmen können, daß die Ermüdung durch

* Siehe unsere Zuschrift in „Die Naturwissenschaften" **16**, 757, 1928.

das der grünen Grundempfindung mit Weißzumischung (dessen ermüdende Wirkung nicht die Kurvengestalt verändert, aber nur in gleichem Maße alle ihre Ordinaten vermindert) entsprechende Licht erzielt wird.

Für das Auge von V. F. wurde dieser Punkt nach der Fr. Exnerschen Methode* als Resultat vieler Einstellungen bei $\lambda = 504\,m\mu$ gefunden. Nach Ermüdung durch Licht von dieser Wellenlänge erhielten wir für das Auge von V. F. die Kurve H_{G-bl} mit einem Maximum bei $\lambda = 600\,m\mu$ (Fig. 5 und Tabelle 1).

Da man bis $\lambda = 510\,m\mu$ die Kurve H annähernd durch $H = a\,R + b\,G$ darstellen kann**, so konnte man bei der wahrscheinlichen Annahme daß wir nach einer Rot- oder Grünermüdung ein völliges Abfallen der

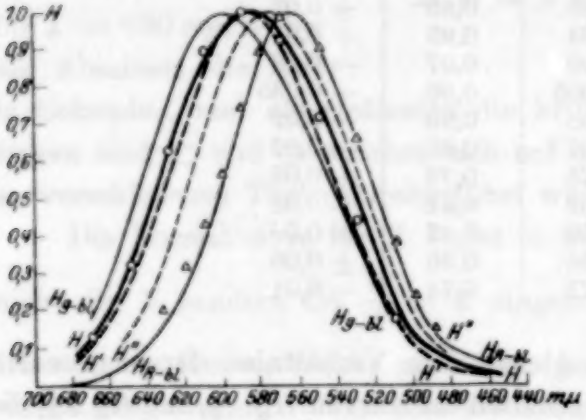


Fig. 5.

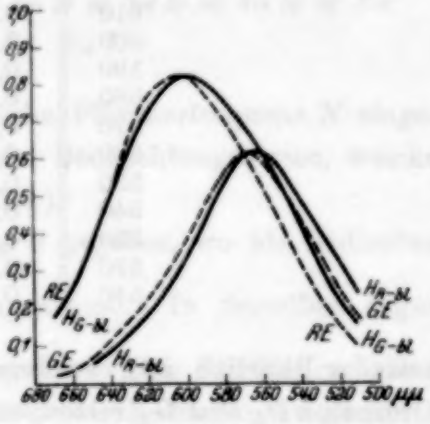


Fig. 6.

entsprechenden roten oder grünen Grundempfindungen haben, nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den drei erhaltenen Kurven H, H_{R-bl} und H_{G-bl} die Koeffizienten a und b^1, welche H mit H_{G-bl} und H_{R-bl}, verbinden, bestimmen. Für a erhalten wir den Wert: 0,82 für b': 0,24, wobei der wahrscheinliche Fehler der H-Bestimmung $\left(\delta = 0{,}675 \cdot \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-2}}\right)$ sich nach der obenerwähnten Formel gleich 0,0196 ≏ 0,02 ergab.

In der zweiten Spalte der Tabelle 2 sind die experimentell gefundenen Werte der H-Kurve, in der dritten Spalte die nach der Formel $H_{ber} = a\,H_{G-bl} + b'\,H_{R-bl}$ berechneten und in der vierten Spalte die Differenzen Δ dieser beiden Größen gegeben.

Nach Multiplikation der Ordinaten der Kurven R und G (König-Ivessche Variante) mit den entsprechenden Ordinaten der Energie-

* Fr. Exner, Wien. Ber. **111** [2a], 857, 1902.

** H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. **195**, 23, 1923.

verteilungskurve für das prismatische Spektrum unserer Lampe erhalten wir die Kurven $RE = R_L$ und $GE = G_L$ (Fig. 6). Wenn wir das Verhältnis der maximalen Ordinaten unserer Kurven H_{G-bl} und H_{R-bl} nicht gleich 1

Tabelle 2.

	H	H_{ber}	Δ
670	0,14	0,16	+ 0,02
660	0,23	0,25	+ 0,02
650	0,33	0,37	+ 0,04
640	0,46	0,53	+ 0,07
630	0,63	0,65	+ 0,02
620	0,77	0,79	+ 0,02
610	0,86	0,89	+ 0,03
600	0,94	0,95	+ 0,01
590	0,99	0,97	— 0,02
580	0,995	0,96	— 0,035
570	0,95	0,93	— 0,02
560	0,87	0,85	— 0,02
550	0,75	0,73	+ 0,02
540	0,62	0,61	+ 0,01
530	0,50	0,48	+ 0,02
520	0,36	0,36	± 0,00
510	0,73	0,74	— 0,01

(was willkürlich ist), sondern gleich dem Verhältniss der maximalen Ordinaten R_L und G_L setzen, so erhalten die Kurven H_{G-bl} und H_{R-bl} die in Fig. 5 dargestellte Form, die in den Grenzen der individuellen Abweichungen mit R und G übereinstimmt. Der Koeffizient b^1 geht dann in den Koeffizienten $b = 0{,}62$ über, wobei $a : b = 1 : 0{,}76$. Die oben beschriebene Methode der Hervorrufung einer künstlichen zeitweiligen Farbenblindheit in Verbindung mit den Resultaten der Farbenmischung gestattet uns also, die drei Grundempfindungskurven R, G und B an jedem farbentüchtigen Auge zu bestimmen.

§ 4. Über den Einfluß der Ermüdung des Auges durch Spektralstrahlen auf die kritische Flimmerfrequenz. Ferner haben wir den Einfluß der Ermüdung durch dieselben roten Strahlen (680 bis 660 mμ) auf die kritische Flimmerfrequenz untersucht. Zu diesem Zweck brachten wir vor den Spalt des Glanschen Spektrophotometers eine rotierende Scheibe mit zwei Öffnungen von je 90°, welche durch einen Motor, dessen Geschwindigkeit man in jedem Moment bestimmen konnte, betrieben wurde. Beim Durchmessen der Normalkurve der kritischen Frequenz haben wir eine eigenartige Adaptationserscheinung

bemerkt, welche dann von V. F. quantitativ untersucht wurde*, wobei sie gefunden hat, daß diese Erscheinung wie von der Wellenlänge, so auch von der Lichtintensität abhängt. Diese Adaptationserscheinung wurde von uns bei der Ausmessung der Kurven für ein normales, wie auch für ein ermüdetes Auge in Betracht gezogen. Als Beispiel bringen wir in Fig. 7 eine von ihren Kurven für $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$, wobei als Abszissen die Zeit in Sekunden, und als Ordinaten die kritische Flimmerfrequenz N eingetragen sind (○ und ⊙ beziehen sich auf zwei Beobachtungsserien, welche an verschiedenen Tagen durchgeführt wurden).

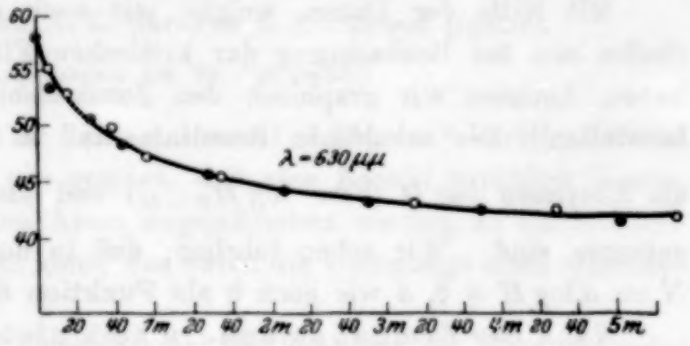


Fig. 7.

Die Normalkurve für V. F. ist in Fig. 8 gegeben, wo als Ordinaten nicht die N, sondern die $\frac{1}{N} = T$ eingetragen sind. In derselben Figur ist auch die Kurve, welche nach Ermüdung durch rote Strahlen erhalten wurde, eingetragen. Wenn man die Ordinaten der Normalkurve gleich 1 annimmt, so erhält diese Kurve die der unten angeführten Figur entsprechende Gestalt (Fig. 8). Für N. F. haben wir eine ähnliche Kurve erhalten.

Wir sehen also, daß die Ermüdung durch rote Strahlen eine Erhöhung der Normalkurve längs dem ganzen Spektrum hervorruft, wobei sich die Erhöhung am roten Ende des Spektrums bei V. F. wie auch bei N. F. sogar kleiner als in den anderen Teilen des Spektrums ergab.

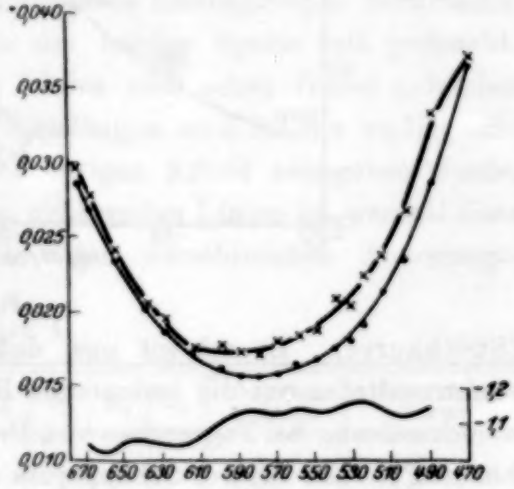


Fig. 8.

Das widerspricht den Allen schen Resultaten nicht, weil er in seiner Arbeit „The Variation of Visual Reflex Action with Intensity of Stimulation“ **

* Vgl. auch M. Schaternikoff, ZS. f. Psych. und Phys. d. Sinnesorg. **29**, 242, 1902; Fr. Allen, Amer. Journ. of Physiol. Opt. **94**, 1920.

** Fr. Allen, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 383, 1926.

bewiesen hat, daß die Größe und sogar das Zeichen der Abweichungen von der Normalkurve nach Ermüdung von der Helligkeit des Feldes, auf welchem man das Flimmern beobachtet, abhängen.

Mit Hilfe der Daten, welche wir nach der Methode der kleinen Stufen und bei Beobachtung der kritischen Flimmerfrequenzen erhalten haben, konnten wir graphisch den Zusammenhang zwischen H und N feststellen. Die erhaltenen Resultate sind in Fig. 9 dargestellt, wobei als Abszissen $\log H$ (bzw. $\log H_{R-bl}$) und als Ordinaten $N = \frac{1}{T}$ abgetragen sind. Wir sehen folglich, daß in der Porterschen Formel: $N = a \log H + b$, a wie auch b als Funktion der λ erschienen.

Nach der Ermüdung ändern sich nicht nur H, sondern auch diese beiden Koeffizienten a und b, wie man aus Fig. 9 ersehen kann

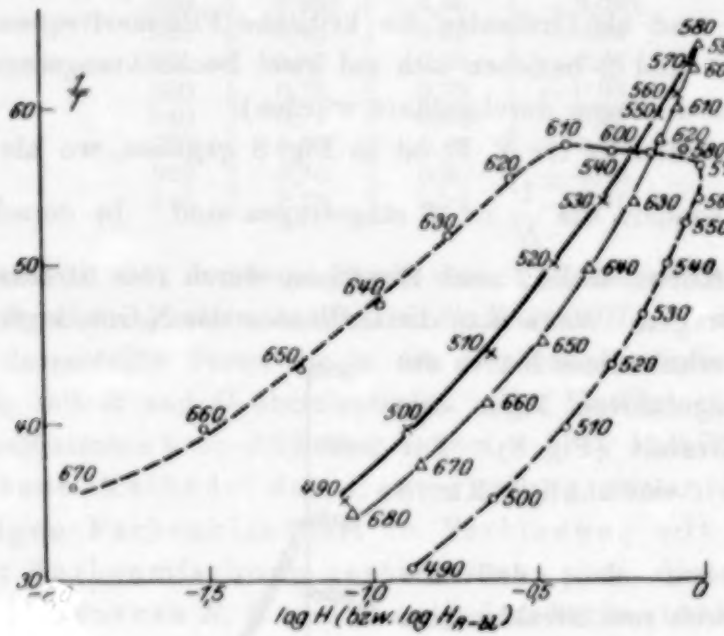


Fig. 9.

(Strichkurve). Es scheint uns, daß man aus allen diesen unseren Versuchsresultaten auf die bedeutende Rolle in der Erscheinung der Flimmerverschmelzung bei Tagessehen von Prozessen schließen kann, die auf einem höheren Niveau unseres Sehapparats als dem der Netzhaut vor sich gehen.

Endlich möchten wir Herrn Prof. Dr. P. Lasareff für sein stetiges Interesse an dieser Untersuchung und für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel unseren Dank aussprechen.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, Abteilung der Physiol. Optik.

Über das As III-Spektrum.

Von **A. S. Rao** und **A. L. Narayan** in Kodaikanal (Indien).

(Eingegangen am 29. Juli 1929.)

In einer vor kurzem im Indian Journal of Physics * veröffentlichten Arbeit hat der eine von uns gezeigt, daß eine Anzahl wichtiger Linien, die dem doppelt ionisierten Arsen zugeschrieben werden, in ein Dublettsystem eingeordnet werden kann, das durch die Übergänge eines einzelnen Elektrons entsteht.

Bei der sorgfältigen Untersuchung der Spektren des Elements unter verschiedenen Anregungsbedingungen fand sich, daß viel mehr Linien, die zum As III zu gehören scheinen, noch uneingeordnet geblieben sind. Die vorliegende Arbeit bringt einen Bericht über die neuerdings eingeordneten Linien und umfaßt viele der starken Quartetterme, die nach der Hundschen Theorie im Spektrum des As III zu erwarten sind. Tabelle 1 enthält die Elektronenkonfigurationen mit den entsprechenden theoretischen Termen, die nach der Hundschen Theorie im Spektrum des As III zu erwarten sind. Unter „Leuchtelektronen" stehen die Hauptquantenzahlen und die azimutalen Quantenzahlen derjenigen Elektronen, deren Übergang die Emission der betrachteten Liniengruppen verursacht. Tatsächlich gefundene Terme sind in der letzten Spalte fett gedruckt. Alle von dieser Einordnung erfaßten Linien sind schon früher gefunden worden und diese veröffentlichten Wellenlängen sind für die vorliegende Analyse benutzt worden. Wie in der vorigen Arbeit angegeben wurde, sind die zum doppelt ionisierten Arsen gehörenden Linien im wesentlichen durch den Vergleich der Spektren unter verschiedenen Anregungs-

Tabelle 1.

1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	5_1	5_2	5_3	Leuchtelektron	Theoretische Terme
2	2	6	2	6	10	2	1					$4p$	^3P
									1			$5s$	^3S
										1		$5p$	^3P
2	2	6	2	6	10	1	2					$4p'$	^4P
						1	1		1			$5s'$	^4P
						1	1			1		$5p'$	^4S, ^4P, ^4D
											1	$5d'$	$4P$, ^4D, ^4F

* Ind. Journ. Phys. **3**, 437, 1928, Nr. 3.

Tabelle 2. Quartetts As III.

	$5s'\,^4P_3$	Δ 2133	$5s'\,^4P_2$	Δ 1062	$5s'\,^4P_1$
$5p'\,^4P_3$	26 662		28 792		
Δ 1324	(5)	2130	(3)		
$5p'\,^4P_2$	25 337		27 468		28 529
Δ 737	(5)	2131	(3)	1061	(3)
$5p'\,^4P_1$			26 731		27 792
			(2)	1061	(2)
$5p'\,^4S_2$	23 527		25 660		26 723
	(6)	2133	(5)	1063	(1)
$5p'\,^4D_4$	21 699				
	(5)				
Δ 1429					
$5p'\,^4D_3$	20 270		22 406		
	(3)	2136	(5)		
Δ 793					
$5p'\,^4D_2$	19 477		21 614		22 676
	(2)	2137	(2)	1062	(4)
Δ 432					
$5p'\,^4D_1$			21 180		22 240
			(2)	1064	(7)

	$5p'\,^4D_4$	Δ 1429	$5p'\,^4D_3$	Δ 793	$5p'\,^4D_2$	Δ 432	$5p'\,^4D_1$
$5d'\,^4D_4$	20 630		22 058				
	(6)	1428	(6)				
Δ 1283							
$5d'\,^4D_3$			20 776		21 569		
			(6)	793	(4)		
Δ 749							
$5d'\,^4D_2$			20 027		20 819		
			(1)	792	(6)		
Δ 367							
$5d'\,^4D_1$					20 450		20 884
					(8)	434	(6)
$5d'\,^4F_5$	18 564						
	(6)						
Δ 850							
$5d'\,^4F_4$	17 714		19 140				
	(4)	1426	(6)				
Δ 367							
$5d'\,^4F_3$	17 347		18 777		19 573		
	(5)	1430	(5)	796	(8)		
Δ 124							
$5d'\,^4F_2$			18 653		19 444		19 874
			(3)	791	(2)	430	(6)

Tabelle 3. Verzeichnis der eingeordneten Wellenlängen im As III.

λ	I	ν	Zuordnung
866,34	10	115 428	$1\,^2P_1 - 1\,^2P_2$
877,65	9	113 941	$1\,^2P_1 - 1\,^2\overline{P}_1$
889,05	10	112 480	$1\,^2P_2 - 1\,^2\overline{P}_2$
900,90	9	111 000	$1\,^2P_2 - 1\,^2P_1$
910,90	5	109 782	$1\,^2P_1 - 1\,^2D_2$
932,90	3	107 193	$1\,^2P_2 - 1\,^2D_3$
974,62	8	102 604	$1\,^2P_1 - 1\,^2S_1$
1000,56	7	99 944	$1\,^2P_1 - x$
1003,43	7	99 658	$1\,^2P_2 - 1\,^2S_1$
1030,93	5	96 999	$1\,^2P_2 - x$
1728,8	1	57 844	$2\,^2P_1 - 3\,^2D_2$
1749,7	3	57 153	$2\,^2P_2 - 3\,^2D_3$
2152,18	4	46 464	$1\,^2D_2 - 1\,^2F$
2168,83	3	46 108	$1\,^2D_3 - 1\,^2F$
2926,32	10	34 164	$2\,^2P_1 - 2\,^2D_2$
2982,00	10	33 527	$2\,^2P_2 - 2\,^2D_3$
2989,54	4	33 442	$2\,^2P_2 - 2\,^2D_2$
3180,78	5	31 431	$2\,^2P_1 - 2\,^2S_1$
3255,69	5	30 708	$2\,^2P_2 - 2\,^2S_1$
3441,09	2	29 054	$3\,^2P_1 - 4\,^2S_1$
3472,34	3	28 792	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4P_3$
3477,02	2	28 753	$3\,^2P_2 - 4\,^2S_1$
3504,32	3	28 529	$5s'\,^4P_1 - 5p'\,^4P_2$
3523,98	1	28 370	$3\,^2P_1 - 4\,^2D_2$
3551,80	5	28 148	$x - 2\,^2P_2$
3559,43	1	28 088	$3\,^2P_2 - 4\,^2D_3$
3572,94	3	27 981	$2\,^2D_2 - 4\,^2P_2$
3583,79	5	27 897	$2\,^2D_3 - 4\,^2P_2$
3591,40	2	27 838	$2\,^2D_2 - 4\,^2P_1$
3597,24	2	27 792	$5s'\,^4P_1 - 5p'\,^4P_1$
3639,74	3	27 468	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4P_2$
3645,08	4	27 428	$x - 2\,^2P_1$
3740,12	2	26 731	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4P_1$
3741,22	1	26 723	$5s'\,^4P_1 - 5p'\,^4S_2$
3749,74	5	26 662	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4P_3$
3896,18	5	25 660	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4S_2$
3922,61	10	25 487	$1\,^2S_1 - 2\,^2P_2$
3945,90	5	25 337	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4P_2$
4037,17	8	24 764	$1\,^2S_1 - 2\,^2P_1$
4101,49	6	24 375	$1\,^2F - 1\,^2G$
4249,38	6	23 527	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4S_2$
4408,96	4	22 676	$5s'\,^4P_1 - 5p'\,^4D_2$
4461,93	5	22 406	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4D_3$
4494,57	7	22 244	$5s'\,^4P_1 - 5p'\,^4D_1$
4532,37	6	22 058	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4D_4$
4607,44	5	21 699	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4D_4$
4625,50	2	21 614	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4D_2$
4635,15	4	21 569	$5p'\,^4D_2 - 5d'\,^4D_3$
4720,38	2	21 180	$5s'\,^4P_2 - 5p'\,^4D_1$
4787,27	6	20 884	$5p'\,^4D_1 - 5d'\,^4D_1$
4802,24	6	20 819	$5p'\,^4D_2 - 5d'\,^4D_2$
4812,00	6	20 776	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4D_3$
4846,15	6	20 630	$5p'\,^4D_4 - 5d'\,^4D_4$

λ	I	ν	Zuordnung
4888,76	8	20 450	$5p'\,^4D_2 - 5d'\,^4D_1$
4932,04	3	20 270	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4D_3$
4992,14	1	20 027	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4D_2$
5030,2	6	19 874	$5p'\,^4D_1 - 5d'\,^4F_2$
5107,82	8	19 573	$5p'\,^4D_2 - 5d'\,^4F_3$
5132,94	2	19 477	$5s'\,^4P_3 - 5p'\,^4D_2$
5141,61	2	19 444	$5p'\,^4D_2 - 5d'\,^4F_2$
5223,29	6	19 140	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4F_4$
5324,33	5	18 777	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4F_3$
5359,82	3	18 653	$5p'\,^4D_3 - 5d'\,^4F_2$
5385,55	6	18 564	$5p'\,^4D_4 - 5d'\,^4F_5$
5460,80	1	18 308	$1\,^2D_2 - 2\,^2P_2$
5471,95	6	18 271	$2\,^2D_2 - 2\,^2F$
5497,12	6	18 187	$2\,^2D_3 - 2\,^2F$
5568,42	4	17 954	$1\,^2D_3 - 2\,^2P_2$
5643,97	4	17 714	$5p'\,^4D_4 - 5d'\,^4F_4$
5684,97	7	17 586	$1\,^2D_2 - 2\,^2P_1$
5763,35	5	17 347	$5p'\,^4D_4 - 5d'\,^4F_3$
5783,48	6	17 287	$3\,^2P_1 - 3\,^2D_2$
5875,56	2	17 016	$3\,^2P_2 - 3\,^3D_3$
5885,67	1	16 986	$3\,^2P_2 - 3\,^2D_2$

bedingungen herausgefunden. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß auf diese Art Linien, die fortschreitend ionisierten Atomen angehören, mit beträchtlicher Sicherheit identifiziert werden können.

Tabelle 2 bringt die in dieser Arbeit gefundenen Quartettkombinationen. Tabelle 3 enthält ein Verzeichnis aller dieser dem As III zugeschriebenen Linien mit ihren Termbezeichnungen. Die in der Tabelle mitgeteilten Intensitätsangaben stammen von Schätzungen nach unseren Spektrogrammen.

Kodaikanal, Observatory.

Berichtigung
zu den Arbeiten „Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen“ von G. v. Hevesy und W. Seith* und „Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide“ von W. Seith**.

Die Abhandlungen enthalten versehentlich Zahlenfehler, die jedoch die Ergebnisse nicht ändern.

S. 798 unten muß die Formel lauten:

$$D = 6{,}76 \cdot 10^{5} \cdot e^{-\frac{35\,800}{RT}}.$$

Die entsprechenden Zahlen gelten dann auch S. 799 oben und S. 801.

Auf S. 806, 3. bis 12. Zeile, muß stehen: Die Ergebnisse lassen sich in guter Annäherung durch die auf S. 803 gegebene zweigliedrige Formel darstellen, wenn für A_1 $9{,}78 \cdot 10^{-4}$; für A_2 $1{,}15 \cdot 10^{5}$; für Q_1 9360 und für Q_2 30000 eingesetzt wird. Der Wert von Q_2 stimmt mit der aus den Diffusionsmessungen S. 799 abgeleiteten Auflockerungswärme der Bleiionen überein. Bei tiefer Temperatur sind demnach vermutlich nur die Jodionen merklich beweglich, während bei höheren Temperaturen beide Ionen an der Leitung teilnehmen.

Auf S. 808 lautet die letzte Gleichung:

$$D = 9{,}78 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{9360}{RT}} + 1{,}15 \cdot 10^{5} \cdot e^{-\frac{30\,000}{RT}}.$$

---

* ZS. f. Phys. **56**, 790, 1929.
** Ebenda **56**, 802, 1929.

Autorenregister.

Akulov, N. S. Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms. S. 249.

Albrecht, E. Über das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zu der der unmodifizierten bei der Streuung von Röntgenstrahlen. S. 326.

Alexandrow, W. Über Wellengeschwindigkeit und Flußgeschwindigkeit („Korpuskulargeschwindigkeit") einer Welle. S. 380.

Arsenjewa, Agnes. Über den Einfluß des Röntgenlichtes auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidphosphore. S. 163.

Becker, G. s. Valentiner, S.

Becquerel, Jean und Haas, W. J. de. Über das Gesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls und über das Gesetz der paramagnetischen Dispersionsrotation. S. 11.

Bengtsson, Ernst und Grundström, Birger. Über neue Zinkhydridbanden im Ultraviolett. S. 1.

— **und Rydberg, Ragnar.** Über neue Cadmiumhydridbanden im Ultraviolett. S. 648.

Bethe, H. Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs. S. 815.

Bloch, F. Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. S. 545.

Boas, W. und Schmid, E. Über die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cadmiumkristallen. S. 575.

Braunbek, W. Fließen und Nachwirkungserscheinungen bei zähen Stoffen. S. 501.

Bruggencate, P. ten. Die Bestimmung einer allgemeinen Absorption des Lichts im Weltraum. S. 631.

Deodhar, D. B. Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum. S. 570.

Dieke, G. H. Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls. S. 71.

—, **Imanishi, S. und Takamine, T.** Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. III. S. 305.

Druyvesteyn, M. J. Das Nachleuchten von Glimmlampen mit Neon, Argon und Neon mit einigen Prozent Argon. S. 292.

Fedorow, N. T. und Fedorowa, V. J. Untersuchungen auf dem Gebiete des Farbensehens. S. 855.

Fedorowa, V. J. s. Fedorow, N. T.

Fock, V. Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons. S. 261.

Franck, J. s. Hippel, A. v.

Fürth, Reinhold. Über einen Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Unschärfe und Struktur der Elementarteilchen und eine hierauf begründete Berechnung der Massen von Proton und Elektron. S. 429.

Goldhammer, A. D. Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen NaCl-Kristallen. S. 173.

Grundström, Birger s. Bengtsson, Ernst.

Haas, W. J. de s. Becquerel, Jean.

Herzberg, Gerhard. Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle. S. 601.

Hevesy, G. v. und Seith, W. Berichtigung zu der Arbeit „Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen". S. 869.

Hilsch, R. und Pohl, R. W. Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide. S. 145.

Hippel, A. v. und Franck, J. Der elektrische Durchschlag und Townsends Theorie. S. 696.

Imanishi, S. s. Dieke, G. H.
Infeld, Leopold. Kausalgesetz und Quantenmechanik. S. 411.
Jabłoński, A. s. Kapuściński, W.
Jazyna (Jacyno), Witold. Die innere spezifische Wärme der Körper. I. S. 341.
Kapuściński, W. und Jabłoński, A. Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden. S. 692.
Kar, Kulesh Chandra. Die Theorie der intermittierenden Wirkung und die Serienspektren. S. 416.
Kirejew, Valentin. Über die Methoden zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen. S. 403.
Kiuti, M. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei den Balmerschen Linien. S. 658.
Kneschke, A. s. Teichmann, H.
Koch, Werner. Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore. S. 638.
Kudar, J. Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. S. 257.
— Bemerkung zum quantenmechanischen Problem der Ionisierung beim Starkeffekt. S. 705.
— Die wellenmechanische Bedingung für die Stabilität der Atomkerne. S. 710.
Lanczos, Cornel. Die tensoranalytischen Beziehungen der Diracschen Gleichung. S. 447.
— Zur kovarianten Formulierung der Diracschen Gleichung. S. 474.
— Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie. S. 484.
Landé, A. Zur Quantenelektrik von G. Mie. S. 713.
Leontowitsch, M. s. Tamm, Ig.
Lindberg, Ernst. Die M-Serie der seltenen Erden. S. 797.
Linnik, W. Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einer sehr dünnen Kristallplatte. S. 667.
Litvinoff, Nina und Litvinoff, W. Die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im kritischen Zustande. S. 134.
—, W. s. Litvinoff, Nina.
Löhle, F. Über die Messung des Zerstreuungskoeffizienten der bodennahen Luftschichten. S. 770.
Löwenthal, Hermann. Zur Kenntnis des Zeemaneffektes und der Hyperfeinstruktur im Antimonbogenspektrum. S. 822.
Ludloff, H. Das Gleichgewicht mehratomiger Gase in der neuen Statistik. S. 227.
McCrea, W. H. Emissionslinien als Begleiter von Absorptionslinien in Sternspektren. S. 367.
Madelung, E. Die Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie in Vektorform. S. 573.
Mark, H. und Wierl, R. Starkeffektintensitäten im Längseffekt. S. 494.
Merté, W. Beiträge zur Abbildung des Raumes durch enge Bündel. S. 747.
Mukherjee, B. C. und Ray, B. B. Kritische Bestimmungen des K-, L_1- und M_1-Niveaus für leichtere Elemente. S. 345.
Narayan, A. L. s. Rao, A. S.
Neumann, J. v. Beweis des Ergodensatzes und des H-Theorems in der neuen Mechanik. S. 30.
Oldenberg, Otto. Über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz. S. 186.
Ornstein, L. S. und Rekveld, J. Prüfung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes durch Intensitätsmessungen im Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff. S. 539.
Penning, F. M. Über die Erhöhung der Zündspannung von Neon-Argon-Gemischen durch Bestrahlung. S. 723.
Persson, Elis. Über den Bau der Heuslerschen Legierungen. S. 115.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
Pokrowski, G. I. Über die Synthese von Elementen. III. S. 560.
— Welcher Natur ist die Ruhemasse der Lichtquanten? S. 566.
Pokrowsky, S. Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Planckschen Konstante h und den ponderomotorischen Wirkungen zirkular polarisierter Strahlen. S. 278.

Pringsheim, Peter. Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung. S. 739.

Prokofjew, W. Über die Wahrscheinlichkeiten der verbotenen s, d-Übergänge der Alkalimetalle. S. 387.

Rao, A. S. und Narayan, A. L. Über das As III-Spektrum. S. 865.

Ray, B. B. s. Mukherjee, B. C.

Rekveld, J. s. Ornstein, L. S.

Rewutzka, M. A. Die Abhängigkeit der Größe des Brennfleckes an der Antikathode der Röntgenröhre von der Stromstärke. S. 556.

Rosenfeld, L. Zur Theorie des Faradayeffekts. S. 835.

Rydberg, Ragnar s. Bengtsson, Ernst.

Schames, Léon. Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient der Gase und die absolute Temperatur des Eispunktes. S. 804.

— Wo tritt der größte Joule-Thomsoneffekt auf? S. 808.

Schanz, Georg. Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten nach einer integrierenden Meßmethode. S. 669.

Schmerwitz, G. s. Wehnelt, A.

Schmid, E. s. Boas, W.

Seith, W. Berichtigung zu der Arbeit „Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide". S. 869.

— s. Hevesy, G. v.

Sizoo, G. J. Über das Magnetisierungsdiagramm von Nickeleinkristallen. S. 106.

Sommer, L. A. Über das nächtliche Leuchten der hohen Atmosphären über Göttingen. S. 582.

Takamine, T. s. Dieke, G. H.

Tamm, Ig. und Leontowitsch, M. Bemerkungen zur Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie. S. 354.

Taylor, John B. Eine Methode zur direkten Messung der Intensitätsverteilung in Molekularstrahlen. S. 242.

Teichmann, H. und Kneschke, A. Beitrag zur systematischen Aufstellung der Analogien zwischen linearen Gleichungssystemen und Integralgleichungen. S. 394.

Trumpy, B. Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. IV. S. 787.

Valentiner, S. u. Becker, G. Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen. S. 283.

Voigt, K. H. Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz. S. 154.

Wehnelt, A. und Schmerwitz, G. Die Winkelabhängigkeit des Photoeffekts an Glasplatten für parallel der Einfallsebene polarisiertes Licht. S. 533.

Werner, Johannes. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen. S. 192.

Wierl, R. s. Mark, H.